A grafén fizikájának alapjai
Oktatási tananyag

Cserti József
Eötvös Loránd Tudományegyetem,
Komplex Rendszerek Fizikája Tanszék

2013. április

Tartalomjegyzék

Bevezető **2**

1. A grafén sávszerkezete **6**

2. Effektív-tömeg közelítés **12**

3. Néhány fontos kísérleti és elméleti eredmény **16**

3.1. Dirac-fermion mágneses térben, anomális kvantum Hall-effektus 16

3.2. Királis alagutazás, a Klein-paradoxon, negatív törésmutató 18

3.3. Minimális vezetőképesség 21

3.4. A grafén optikai tulajdonságai 24

Összefoglalás, kitekintés **28**

Tárgymutató **29**

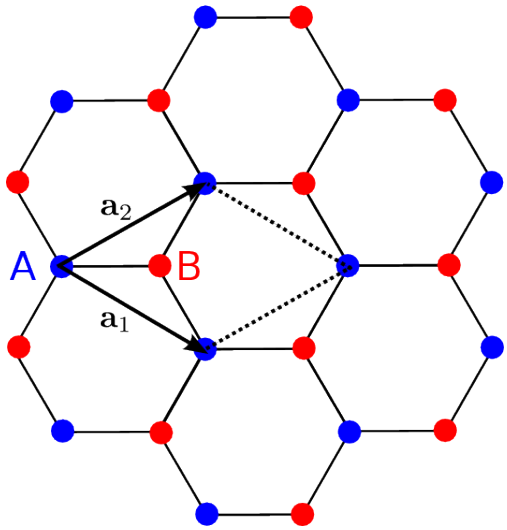
Irodalomjegyzék **31**

Bevezető

A szén a természet és életünk egyik legfontosabb kémiai eleme. Két módosulata, a grafit és a gyémánt régóta ismert. Köztük csak a kristályszerkeztük a különbség, mégis teljesen eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek. A grafit hatszöges, míg a gyémánt az ún. gyémántszerkezetben kristályosodik [1]. A grafit nagyon puha, átlátszatlan, elektromosan vezető és olcsó, míg a gyémánt nagyon kemény, átlátszó, szigetelő és drága anyag. Jóval később, 1985-ben fedezték fel a C_{60} molekulát, másnéven a fullerén molekulát , ami egy focilabdához hasonlít, hatvan szénatom egy gömb felszínén ötös és hatos gyűrűket alkot [2]. A felfedezésért 1996-ban F. Curl, H. W. Kroto és R. E. Smalley megosztva kaptak kémiai Nobel-díjat. A szén másik, nemrégen, 1991-ben felfedezett módosulata a *szén nanocső* , amit először egyértelműen Ijima izolált kísérletileg [3]. A szén nanocsövekről számos összefoglaló található az irodalomban [4, 5].

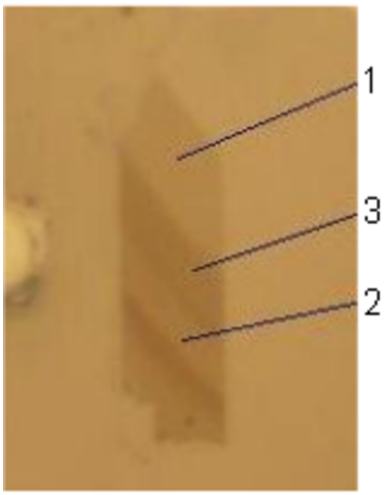
A manchesteri egyetemen Geim kutatócsoportjának 2004-ben sikerült a grafitból egyetlen atom vastagságú réteget, ún. *grafént* leválasztani [6]. Ezzel a munkával érdemelte ki 2010-ben a fizikai Nobel-díjat Andre Geim és Konstantin Novoselov. Rögtön ezután Kim csoportjának is sikerült grafént előállítani, és megerősítették Geim csoportjának az eredményeit [7]. A grafénben a szénatomok méhsejtszerű alakzatban helyezkednek, ahogy ez az 1 ábrán látható. A grafénnek kitüntett szerepe van hiszen a fullerént, a szén nanocsövet és a grafitot is elvben a grafénből lehet származtatni. A fullerénnél a grafén szerkezetbe 12 darab ötszöges gyűrűt kell beépíteni (ez pozítiv gürbületű hibát eredményez a grafénben), és így fizikai szempontból a fullerén egy zérus dimenziójú objektum, diszkrét energiaszintjei vannak. A szén nancsövek a grafénnek hengerré való feltekerésével, és a megfelelő szénatomok összekötésével kaphatók. A szén nancső így egy kvázi egydimenziós objektumnak tekinthető. Végül a grafit megfelelően elrendezett grafén rétegek egymás főle helyezésével származtatható, ezért a grafit a grafénnek egy háromdimenziós módosulata.

Mermin–Wagner-tétel szerint kétdimenzióban nem létezik hosszútávú rend, kétdimenziós kristály termodinamikailag insatbil, ezért nem létezhet [8, 9]. Fizikailag, a termikus fluktuációk olyan nagyságrendű elmozdulásokhoz vezetnek, melyek összemérhetők a rácsállandóval. Így egészen mostanáig úgy gondolták, hogy kétdimenziós szerkezet csak egykristályon növeszthető. Ezért is nagy jelentőségű Geim csoportjának a felfedezése, az akár 100 μm méretű grafénpikkelyek izolálása. Ilyen nagyságú minták már



1. ábra. A grafén kristályszerkezete az $\mathbf{a}_1$ és $\mathbf{a}_2$ elemi cella vektorokkal jellemezhető. Minden elemi cellában két bázisatom (két szénatom) van (az ábrán a kék körök az A típusú, a piros körök a B típusú szénatomokat jelöli).

alkalmasak további kutatásokra, mint például transzport-tulajdonságok vizsgálatára. Az egy-, kétrétegű grafén mintákat grafitból választották le. A grafitból mechanikai hasítással különböző vasatgságú kristályszemcséket állítottak elő, a cellux ragasztófelületére ragadt pikkelyeket többszörösen újrahasították, úgy, hogy a ragasztószalag még tiszta részeit használták a soronkövetkező hasításhoz. Majd végül az utolsó hasítás eredményét meghatározott vastagságú oxiddal borított Si egykristály felületére nyomták rá. A kritikus lépés, hogy az egyrétegű grafén szabadszemmel (optikai mikroszkóppal) is láthatóvá válik, ha a szemcséket olyan Si lapkára helyezzük, melynek felületén jól megválasztott vastagságú, tipikusan 300 nm vastag, SiO_2 található. Talán soha se fedezték volna fel a grafént, ha nem ezzel a módszerrel keresték volna. Megjegyezzük, hogy ha a SiO_2 vastagsága akárcsak 5 % -kal eltér a grafén már nem látható. A kérdést részletesebben a 3.4 fejezetben ismertetjük. Az MTA Természettudományi Kutatóközpontban Biró László Péter vezette csoportban Dobrik Gergely készített [10] egy-, két- és háromrétegű grafén mintákat, amelyek optikai mikroszkópos felvételei a 2 ábrán láthatóak. A SiO_2 lapra helyezett mintán jól kivehető a rétegek számától függő kontraszt. Így a látszólag egyszerűnek tűnő eljárás valójában komoly kísérleti felkészültséget igényel. A Mermin–Wagner-tétellel azért nincs ellentmondás, mert a szénatomok közti kölcsönhatás még szobahőmérsékleten is olyan erős, hogy a termikus fluktuációk nem elegendőek diszlokációk, más kristályhibák keltésére vagy a grafénsík harmadik dimenzióban való kis torzulására. Ugyanakkor, a minta méretének növelésével a grafén „behullámosodik”. A 3.4 fejezetben megadunk néhány cikket, amelyekben ezeket a kérdéseket részletesebben



2. ábra. Az egy-, két- és háromrétegű grafén minta optikai mikroszkópos felvétele (készítette: Dobrik Gergely, MTA Természettudományi Kutatóközpont).

tanulmányozzák.

A grafén egyik fontos tulajdonsága, hogy benne a töltéshordozók mozgékonysága rendkívül nagy, például 100 K hőmérsékleten elérheti a $\mu = 185000\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{Vs}$ [11] értéket is, míg 5 K-en $\mu = 230000\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{Vs}$ [12]. Ezek az értékek a szokásos félvezetőknél jóval nagyobbak, például Si-ra $\mu = 1350\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{Vs}$ [13]. Igaz, hogy InSb-ra $\mu = 77000\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{Vs}$, de ez az érték csak dópolatlan félvezetőre igaz, míg grafénre a mozgékonyság dópolt esetben is megmarad nagy értékűnek. Így a grafén elektromos transzportja ballisztikus marad akár a szubmikronos méretskálán ($0{,}3\,\mu$m) is. A másik fontos ok, amiért a grafén nagyon rövid időn belül a kutatás középpontjába került az a benne lévő töltéshordozók különleges jellege. Kondenzált anyagok fizikájában a Schrödinger-egyenlet határozza meg az anyagok elektromos tulajdonságait. A grafén kivétel: itt a töltéshordozók dinamikája a Schrödinger-egyenlet helyett a Dirac-egyenlettel írható le. Habár az elektronok mozgása egyáltalán nem relativisztikus, az elektronok kölcsönhatása a méhsejt-rácsban elrendezett szénatomok periodikus potenciáljával olyan kvázirészecske gerjesztést eredményez, ami alacsony energián nagy pontossággal írható le a 2+1 dimenziós zérus tömegű Dirac-egyenlettel. Emiatt gyakran a neutrinókhoz hasonlítják a grafénben fellépő Dirac-fermionokat . Azonban egy fontos különbség, hogy grafénben az effektív fénysebesség kb. 300-szor kisebb a vákuumban terjedő fény sebességénél. A grafén felfedezése és elektromos tulajdonságának mérése mostantól lehetőséget nyújt a kvantum-elektrodinamikában ismert különleges jelenségek tesztelésére. Mágneses térben a Dirac-fermionok a „hagyományos” elektronokhoz képest szokatlan módon viselkednek, és új fizikai jelenségek figyelhetők meg, mint például az anomális Hall-effektus. A fenti

gondolatokat a következő, bevezető jellegű fejezetekben részletesebben is kifejtjük.

Itt érdemes megemlíteni a grafén további különleges fizikai tulajdonságait is. A grafén rendkívül könnyű, 1 m^2-es minta súlya mindössze 0,77 mg. Ugyanakkor, mechanikai deformációk szempontjából az egyik legerősebb anyag, 100-szor erősebb, mint a hipotetikus acél film, a szakítószilárdsága 1 TPa [14]. A nagy szakítószilárdság annak köszönhető, hogy a grafit rácsában a szén síkokban az atomok közelebb vannak egymáshoz, mint a gyémánt rácsában. A grafén a világ legvékonyabb és legerősebb anyaga. A 2010-es Fizikai Nobel-díj bejelentéshez készült illusztráció azt mutatja, hogy a grafénből készült 1 m^2-es függőágy meg tudna tartani egy 4 kg súlyú macskát [15]. Majdnem tökéletesen átlátszó, a fényáteresztő-képessége 98 % (lásd részletesebben a 3.4 fejezetben), de olyan sűrű, hogy a legkisebb gázatom se tud áthatolni rajta. Jobb elektromos vezető, mint a réz, de annak ellenére, hogy a semleges grafénben a töltéshordozók száma zérus, mégis mérhető egy minimális vezetőképesség (lásd a 3.3 fejezetet). A grafén hővezetőképessége 5000 $\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m\,K}}$, azaz 10-szer jobb, mint a rézé [16, 17, 18]. Ezen különleges fizikai tulajdonságok miatt a grafén lehetséges alkalmazásait illetően az utóbbi években igencsak megnőtt az érdeklődés, és ezekre a 3.4 fejezetben még kitérünk.

Hazánkban az MTA Természettudományi Kutatóközpontban Biró László Péter vezette csoport 2005-ben kezdte el grafén minták előállítását, és az első cikkük 2007-ben jelent meg [19]. Pásztázó alagútmikroszkóppal nanométeres pontossággal tudtak grafén mintákat „méretre szabni”, ami lehetővé teszi a grafén elektromos tulajdonságainak tervezését [20]. Az MTA Wigner Fizikai Kutatóközpontban Kamarás Katalin vezette csoport, illetve a BME Fizikai Intézetben Mihály György és Szunyogh László vezette csoportok kísérletileg és elméletileg tanulmányozzák a grafént.

A legfontosabb célunk, hogy az érdeklődő olvasónak egy, az egyetemi oktatásban is hasznos összefoglalót nyújtsunk megalapozva a grafén elektromos tulajdonságait leíró elméletet, és a további kísérleti és elméleti munkákhoz adjunk kiindulási alapot. Ezért az 1 fejezetben részletesen ismertetjük a grafén sávszerkezetének elméleti alapjait, illetve a 2 fejezetben az effektív-tömeg közelítésnek egy kevéssé ismert tárgyalását. Ennek a két fejezetnek az ismerete szűkséges a 3 részben vázolt legérdekesebb, legmeglepőbb kísérleti és elméleti eredmények megértéséhez. Az elmúlt pár év alatt a grafénről több ezer cikket írtak (lásd például az 1. ábrát a [21] cikkben). Nehéz lenne erről számot adni ebben a rövid áttekintésben. Ehelyett a 3.4 összefoglalóban összegyűjtöttünk néhány fontosabb áttekintő művet az érdeklődők számára.

1. fejezet

A grafén sávszerkezete

A grafén méhsejtszerű szerkezetének a stabilitása az elektromos tulajdonságainak következménye. A szén s-pályája és a két p-pályája között fellépő sp^2 hibridizáció eredményezi a hatszöges szerkezet stabilitását, kialakítva az ún. σ-kötést, más néven a σ-sávot. Ez a σ-kötés felelős a szén összes módosulatának stabilitásáért. A Pauli-elv miatt ez a sáv teljesen be van töltve, és egy alacsony energiás vegyértékkötési sávnak felel meg. A szénatom harmadik p-pályája, ami merőleges a hatszöges síkra (egyszerűség kedvéért legyen ez a p_z pálya) kovalens kötéssel kapcsolódik a szomszédos szénatom p_z pályájához, létrehozva az ún. π-kötést, más néven a π-sávot. Mivel a p_z pályán egy elektron van a π-sáv félig van betöltve.

A grafén sávszerkezetét először Wallace tanulmányozta 1947-ben, de abban az időben a tisztán kétdimenziós grafén szerkezet vizsgálatát pusztán elméleti modellnek tekintették [22]. Valójában, maga Wallace is kiindulási pontnak tekintette ezt a számolást a grafit jobb megértése érdekében, ami nagyon fontos volt az atomreaktorok kifejlesztésében a II. világháború idején. Később a Slonczewski-Weiss-McClure sávszerkezeti-modell nagyon jól leírta a grafit sávszerkezetét, és sikeresen alkalmazták a kísérleti eredmények megértéséhez [23, 24]. Így Wallace eredményei feledésbe merültek, és csak napjainkban a nanocsövek és a grafén iránt megnőtt érdeklődés miatt vált ismét fontossá.

Ebben a fejezetben Reich és munkatársai munkáját követve [25, 5] összefoglaljuk a számolás legfontosabb pontjait a szénatomok közti első három szomszéd-kölcsönhatást figyelembe véve. Szoros kötésű közelítésben (tight-binding approximation) [13, 26] a π-sáv meghatározásához meg kell oldani a Schrödinger-egyenletet:

$$H\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{1.1}$$

ahol $E(\mathbf{k})$ a sajátérték adott $\mathbf{k}$ hullámszám vektor mellett[1] és a $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ sajátfüggvényt két Bloch-függvény szuperpozíciójaként írunk fel (tekintettel, hogy grafénben elemi cel-

[1] A $\mathbf{k}$ vektor a Brillouin-zónában van, amit a reciprokrács $\mathbf{b}_1$ és $\mathbf{b}_2$ elemi cella vektorai határoznak meg.

lánként két bázisatom van[2]): $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = C_A(\mathbf{k})\,\Phi_{\mathbf{k}}^{(A)}(\mathbf{r}) + C_B(\mathbf{k})\,\Phi_{\mathbf{k}}^{(B)}(\mathbf{r})$, ahol

$$\Phi_{\mathbf{k}}^{(A)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_A}\,\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A), \tag{1.2a}$$

$$\Phi_{\mathbf{k}}^{(B)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_B} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_B}\,\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_B), \tag{1.2b}$$

és $\varphi(\mathbf{r})$ a szénatom $2p_z$ állapotához tartozó normált hullámfüggvény. N az elemi cellák száma a mintában, $\mathbf{R}_A$ és $\mathbf{R}_B$ az A, illetve B típusú szénatomok rácsvektora.

Beszorozva az (1.1) egyenletet balról a $\Phi_{\mathbf{k}}^{(A)}(\mathbf{r})$, illetve $\Phi_{\mathbf{k}}^{(B)}(\mathbf{r})$ hullámfüggvényekkel, és integrálva $\mathbf{r}$ szerint a $C_A(\mathbf{k})$ és $C_B(\mathbf{k})$ együtthatókra kapunk egy-egy egyenletet. Az így kapott két egyenletben az egyes tagokat az $\mathbf{R}_A$ és $\mathbf{R}_B$ elemi rácsvektorok közti távolság szerint csoportosíthatjuk. Könnyű belátni, hogy a méhsejt-rácsszerkezetben az első-, másod-, és harmadszomszéd távolság $\sqrt{3}\,a/3 \approx 0{,}577\,a$, a, illetve $2\sqrt{3}\,a/3 \approx 1{,}155\,a$, ahol $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}\,a_{C-C}$ az elemi cella vektor hossza, ami a szén-szén atomok közti, mérésekből ismert $a_{C-C} \approx 1{,}42\,\text{Å}$ távolsággal adható meg[3]. Így például az 1 ábrán jelölt, mondjuk $\mathbf{R}_0$ rácsvektorral adott helyen lévő A típusú atomtól elsőszomszéd távolságra lévő három darab B típusú atom $\mathbf{R}_B = \mathbf{R}_0 + \boldsymbol{\delta}_1$ rácsvektorú pontokban vannak, míg a hat darab másodszomszéd távolságra lévő A típusú atom az $\mathbf{R}_A = \mathbf{R}_0 + \boldsymbol{\delta}_2$, illetve a három darab harmadszomszéd távolságra lévő B típusú atom az $\mathbf{R}_B = \mathbf{R}_0 + \boldsymbol{\delta}_3$ rácsvektorú pontokban találhatók, ahol

$$\boldsymbol{\delta}_1 = \frac{1}{3}(\mathbf{a}_1 - 2\mathbf{a}_2), \frac{1}{3}(\mathbf{a}_2 - 2\mathbf{a}_1), \frac{1}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2), \tag{1.3a}$$

$$\boldsymbol{\delta}_2 = \pm\mathbf{a}_1, \pm\mathbf{a}_2, \pm(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2), \tag{1.3b}$$

$$\boldsymbol{\delta}_3 = -\frac{2}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2), \frac{2}{3}(2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2), \frac{2}{3}(2\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1). \tag{1.3c}$$

Rövid számolás után adott $\mathbf{k}$ mellett a $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ hullámfüggvényt meghatározó $C_A(\mathbf{k})$ és $C_B(\mathbf{k})$ együtthatókra a következő sajátérték-egyenletet kapjuk:

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A(\mathbf{k}) \\ C_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = E(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A(\mathbf{k}) \\ C_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \tag{1.4}$$

ahol a hopping mátrix és az $\mathbf{S}$ hullámfüggvény-átfedési integrálokból képzett mátrix az

[2]Az 1 ábrán az $\mathbf{a}_1$ és $\mathbf{a}_2$ elemi cella vektorokkal meghatározott elemi cellában a két bázisatom az A típusú szénatom (kék körök) és a B típusú szénatom (piros körök).

[3]Megjegyezzük, hogy ha az elsőszomszéd közelítésen túl figyelembe akarunk venni távolabbi szomszédokat is, akkor a másodszomszéd kölcsönhatás mellett számításba kell venni a harmadszomszéd kölcsönhatást is, mert a másod-, és harmadszomszéd távolságra lévő atomok viszonylag közel vannak egymáshoz.

első három szomszédot figyelembe véve a következő alakú:

$$H_{AA} = H_{BB} = \epsilon_0 + \gamma_1 \sum_{\boldsymbol{\delta}_2} e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\delta}_2}, \tag{1.5a}$$

$$H_{AB} = H^*_{BA} = \gamma_0 \sum_{\boldsymbol{\delta}_1} e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\delta}_1} + \gamma_2 \sum_{\boldsymbol{\delta}_3} e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\delta}_3}, \tag{1.5b}$$

$$S_{AA} = S_{BB} = 1 + s_1 \sum_{\boldsymbol{\delta}_2} e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\delta}_2}, \tag{1.5c}$$

$$S_{AB} = S^*_{BA} = s_0 \sum_{\boldsymbol{\delta}_1} e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\delta}_1} + s_2 \sum_{\boldsymbol{\delta}_3} e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\delta}_3}, \tag{1.5d}$$

ahol $\epsilon_0 = \int \varphi^*(\mathbf{r}) H(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r})\, d^2\mathbf{r}$ a p_z állapothoz tartozó atomi energiaszint (on-site energia), míg a hopping integrálok: $\gamma_i = \int \varphi^*(|\mathbf{r}|) H(\mathbf{r}) \varphi(|\mathbf{r} - \boldsymbol{\delta}_{i+1}|)\, d^2\mathbf{r}$, illetve az átfedési integrálok: $s_i = \int \varphi^*(|\mathbf{r}|) \varphi(|\mathbf{r} - \boldsymbol{\delta}_{i+1}|)\, d^2\mathbf{r}$, ahol $i = 0, 1, 2$ és $*$ a komplex konjugálást jelenti.

Adott $\mathbf{k}$ állapotú Bloch-függvényhez tartozó $E(\mathbf{k})$ energiát az (1.4) $C_A(\mathbf{k})$-ra és $C_B(\mathbf{k})$-re homogén egyenlet deteminánsának zérushelyei adják. Az eljárás egyszerűen általánosítható és programozható még távolabbi szomszédok figyelembe vételével. A γ_0, γ_1, és γ_2 hopping elemek, illetve az s_0, s_1, és s_2 átfedési integrálok megtalálhatók Reich és munkatársai cikkében, ahol ezeket az értékeket az első elvekből nyert sávszerkezetből, illesztéssel kapták [25]. A tipikus értékek: $\gamma_0 = -2{,}97$ eV, $\gamma_1 = -0{,}073$ eV, $\gamma_2 = -0{,}33$ eV, illetve $s_0 = 0{,}073$, $s_1 = 0{,}018$, és $s_2 = 0{,}026$.

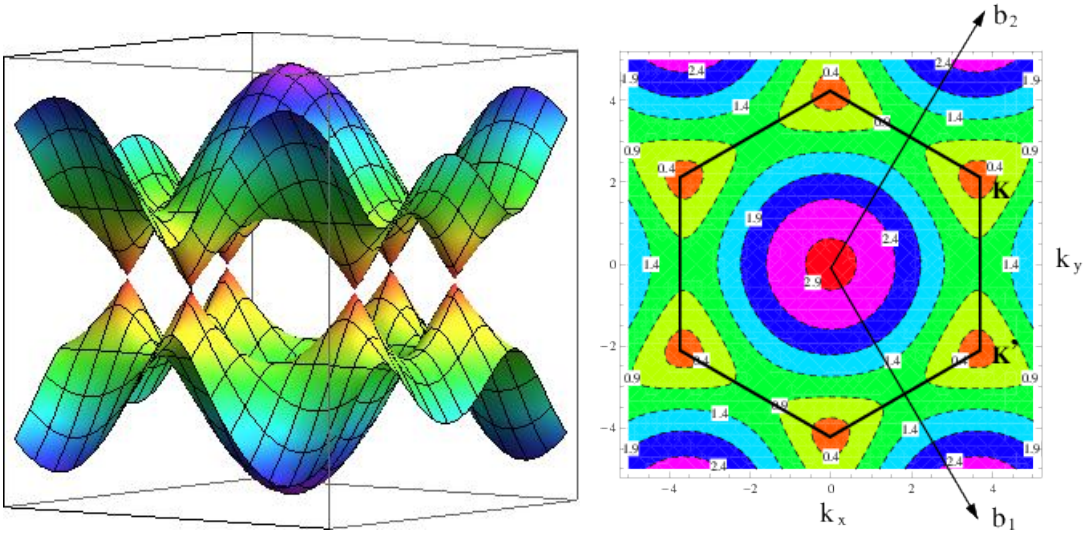
Legegyszerűbb közelítésben elhanyagoljuk az átfedési integrálokat (ekkor az $\mathbf{S}$ mátrix egységmátrix lesz), és csak elsőszomszéd kölcsönhatásokat veszünk figyelembe (csak γ_0 nem zérus). Könnyű belátni, hogy ekkor az (1.4) egyenletben a $\mathbf{H}$ hopping mátrix (ebben az esetben $\mathbf{H}$ a rendszer Hamilton-operátorának tekinthető) a következő alakú:

$$\mathbf{H}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \epsilon_0 & f(\mathbf{k}) \\ f^*(\mathbf{k}) & \epsilon_0 \end{pmatrix}, \tag{1.6}$$

ahol $f(\mathbf{k}) = \gamma_0 \sum_{\boldsymbol{\delta}_1} e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\delta}_1} = \gamma_0\, e^{i\frac{1}{3}\mathbf{k}(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)} (1 + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}_2})$, és így $\mathbf{H}$ sajátértékei adják a grafén diszperziós relációját a legegyszerűbb közelítésben:

$$E_s(\mathbf{k}) = \epsilon_0 + s|f(\mathbf{k})| = \epsilon_0 + s|\gamma_0|\sqrt{3 + 2\cos\mathbf{k}\mathbf{a}_1 + 2\cos\mathbf{k}\mathbf{a}_2 + 2\cos\mathbf{k}(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)}, \tag{1.7}$$

ahol $s = \pm 1$ a sávindexet jelöli, az $s = +1$ a vezetési sávot (más néven π sáv), az $s = -1$ a vegyértékkötési sávot (más néven π^* sáv) írja le. A p_z pályákból kialakuló π-kötésben az $E_\pm(\mathbf{k})$ diszperziós relációk $\mathbf{k}$ függése az 1.1 ábrán látható. Az irodalomban gyakran az $s = +1$ vezetési sávot — a félvezetőkkel analóg módon — *részecskesávnak* vagy n-típusú tartománynak, és az $s = -1$ vegyértékkötési sávot pedig *lyuksávnak* vagy



(a) Háromdimenziós ábra (b) Kontúrábra

1.1. ábra. A grafén $E_{\pm}(\mathbf{k})$ diszperziós relációja $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ függvényében az (1.7) egyenletből számolva. A bal oldali ábrán az $E_{+}(\mathbf{k})$ vezetési és az $E_{-}(\mathbf{k})$ vegyértékkötési sáv háromdimenziós képe, míg a jobb oldali ábrán a vezetési sáv kontúrvonalai láthatók. Az energiát $|\gamma_0|$ egységekben mértük, és $\epsilon_0 = 0$. Az 1 ábrán látható $\mathbf{a}_1 = a(\sqrt{3}/2, -1/2)$ és $\mathbf{a}_2 = a(\sqrt{3}/2, 1/2)$ elemi cella vektorokhoz tartozó $\mathbf{b}_1 = 2\pi/a(1/\sqrt{3}, -1)$ és $\mathbf{b}_2 = 2\pi/a(1/\sqrt{3}, 1)$ vektorok a reciprokrács elemi cella vektorai. A fekete hatszög jelöli a Brillouin-zónát, és a csúcsai a Dirac-pontok . A $\mathbf{K} = (2\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_1)/3$ és $\mathbf{K}' = (2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/3$ pont a két nem-ekvivalens Dirac-pont a Brillouin-zónában.

p-típusú tartománynak is nevezik. Látható, hogy a diszperziós reláció szimmetrikus az ϵ_0 energiára, azaz $E_{+}(\mathbf{k}) - \epsilon_0 = -(E_{-}(\mathbf{k}) - \epsilon_0)$. Az irodalomban ezt *királis szimmetriának* (vagy alrács szimmetriának) nevezik [27].

Megmutatható, hogy az ábrán látható fekete hatszög alakú sokszög a méhsejt-rács Brillouin-zónája . A hatszög csúcsait Dirac-pontoknak nevezik (az elnevezés okát később indokoljuk). A hatszög csúcspontjai közül csak két nem-ekvivalens Dirac-pont tartozik a Brillouin-zónához, melyeket az irodalomban szokásosan $\mathbf{K}$-val és $\mathbf{K}'$-vel jelölnek. Két lehetséges nem-ekvivalens Dirac-pontnak választhatjuk a $\mathbf{K} = (2\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_1)/3$ és $\mathbf{K}' = (2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/3$ pontokat, ahol $\mathbf{b}_1$ és $\mathbf{b}_2$ a reciprokrács elemi cella vektorai ($\mathbf{a}_i\mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, ahol $i, j = 1, 2$). Hasonlóan könnyű belátni az (1.7) egyenlet alapján, hogy $E_{\pm}(\mathbf{K}) = E_{\pm}(\mathbf{K}') = \epsilon_0$, azaz a Dirac-pontokban az $E_{-}(\mathbf{k})$ vegyértékkötési sáv (részecske sáv) és a $E_{+}(\mathbf{k})$ vezetési sáv (lyuksáv) összeér.

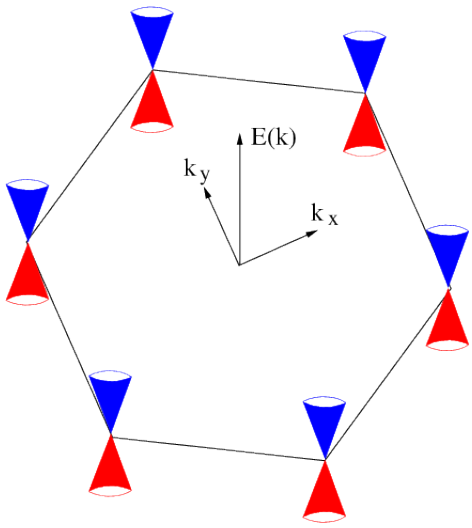
Amint korábban említettük, a π-kötéssel kialakuló két sáv (részecske- és lyuksáv) semleges grafén lap esetén félig van betöltve, azaz a grafén Fermi-energiája ϵ_0, melyet az

energia nulla-szintjének választásával zérusnak vehetünk (és veszünk a továbbiakban). A Fermi-energia éppen a Dirac-pontokon megy át. Mivel az anyagok elektromos vezetési tulajdonságait a Fermi-energia közelében lévő energiájú elektronok határozzák meg, érdemes az (1.7) diszperziós relációt sorba fejteni a Dirac-pontok környékén. Vezessük be a $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{K}$, illetve a $\mathbf{k}'' = \mathbf{k} - \mathbf{K}'$ Dirac-pontoktól való eltérést, és tegyük fel, hogy $|\mathbf{k}'|$, illetve $|\mathbf{k}''|$ sokkal kisebb, mint $|\mathbf{K}| = |\mathbf{K}'| = 4\pi/(3a)$! Használjuk a Descartes-koordináta rendszert, azaz $\mathbf{k}' = (k'_x, k'_y)$ (hasonlóan $\mathbf{k}''$-ra), és válasszuk az 1 ábrán látható módon az $\mathbf{a}_1 = a(\sqrt{3}/2, -1/2)$ és $\mathbf{a}_2 = a(\sqrt{3}/2, 1/2)$ vektorokat! Ekkor a $\mathbf{K}$, illetve a $\mathbf{K}'$ Dirac-pontok közelében kapjuk:

$$E_s(\mathbf{k}) = s\hbar v|\mathbf{k}|, \quad \text{ahol} \tag{1.8a}$$

$$\hbar v = |\gamma_0| a\sqrt{3}/2. \tag{1.8b}$$

Az egyszerűség kedvéért elhagytuk a vesszőt a $\mathbf{k}$ vektorról. A továbbiakban a $\mathbf{k}$ hullámszámvektort a $\mathbf{K}$ Dirac-ponttól mérjük. Ugyanezt az eredményt kapjuk a többi Dirac-pont közelében is. A diszperziós reláció kúpos alakú, az energia a $\mathbf{k}$ hullámszámvektor nagyságától lineárisan függ. Az 1.2 ábrán látható a hat darab Dirac-kúp.



1.2. ábra. A Dirac-pontok közelében a diszperziós reláció kúpos. Ezeket Dirac-kúpoknak nevezik . A piros/kék a részecskesáv/lyuksáv.

Végezetül levezetés nélkül felírjuk a grafén Hamilton-operátorát másodkvantált alakban szoros kötésű közelítésben csak elsőszomszéd kölcsönhatást figyelembe véve:

$$\hat{H} = -\gamma_0 \sum_{\mathbf{R},\boldsymbol{\delta}} \Big[A^+(\mathbf{R})\, B(\mathbf{R}+\boldsymbol{\delta}) + B^+(\mathbf{R}+\boldsymbol{\delta})\, A(\mathbf{R}) \Big], \tag{1.9}$$

ahol A^+ és A (B^+ és B) az elektronok keltő és eltüntető operátorai az A (B) típusú rácspontokban, és az $\mathbf{R}$ rácsvektor az A típusú rácspontokon fut végig, és $\boldsymbol{\delta}$ az elsőszomszéd vektorokat jelöli (a jelölések egyszerűsítése érdekében az (1.3a) egyenletben adott elsőszomszéd vektoroknál az 1 indexet a továbbiakban elhagyjuk). A fenti eredmény elég nyilvánvaló, a szokásos másodkvantált alak szoros kötésű közelítésben.

2. fejezet

Effektív-tömeg közelítés

A Dirac-pontok közelében az elektron dinamikájának leírásához szükség van egy effektív Hamilton-operátorra. Az irodalomban több módszer is ismeretes ennek levezetésére, például DiVincenzo és Mele [28], McClure [29], Ando és munkatársainak [30], illetve Castro Neto és munkatársainak a cikkeiben [78]. Itt most Semenoff [31] eljárását fogjuk követni[1].

Induljunk ki a grafén Hamilton-operátorának másodkvantált alakjából (lásd az (1.9) egyenletet)! Bevezetve a keltő és eltüntető operátorok $A(\mathbf{k})$ és $B(\mathbf{k})$ Fourier-transzformáltjait:

$$A(\mathbf{R}) = \int \frac{d^2\mathbf{k}}{(2\pi)^2}\, e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\, A(\mathbf{k}), \qquad B(\mathbf{R}) = \int \frac{d^2\mathbf{k}}{(2\pi)^2}\, e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\, B(\mathbf{k}) \tag{2.1}$$

az (1.9) Hamilton-operátor a következő alakba írható:

$$\hat{H} = \int \frac{d^2\mathbf{k}}{(2\pi)^2}\, \left[A^+(\mathbf{k}), B^+(\mathbf{k})\right]\, \mathbf{H}(\mathbf{k}) \begin{bmatrix} A(\mathbf{k}) \\ B(\mathbf{k}) \end{bmatrix}, \tag{2.2}$$

ahol $\mathbf{H}(\mathbf{k})$ éppen az (1.6) egyenletben adott mátrix (az integrálást a Brillouin-zónára végezzük). Az A és B operátorok megfelelő lineárkombinációjával $\hat{H}$ diagonalizálható, és visszakapjuk az (1.7) egyenletben felírt $E_s(\mathbf{k})$ diszperziós relációt.

A továbbiakban az alacsonyenergiás határesetet vizsgáljuk (olyan $\mathbf{k}$ állapotokat, melyekre $E_s(\mathbf{k}) \ll |\gamma_0|$). Ekkor csak a $\mathbf{K}$ és $\mathbf{K}'$ pontok közelében lévő elektron-állapotok

[1] Az eredeti cikkben a levezetés meglehetősen tömör. Ezért itt a fontosabb lépéseket részletesebben ismertetjük.

vesznek részt a dinamikában, és a Hamilton-operátor jó közelítéssel két tagra esik szét:

$$\hat{H} \approx \int \frac{d^2\mathbf{k}}{(2\pi)^2} \left[A^+(\mathbf{k}-\mathbf{K}), B^+(\mathbf{k}-\mathbf{K})\right] \mathbf{H}(\mathbf{k}-\mathbf{K}) \begin{bmatrix} A(\mathbf{k}-\mathbf{K}) \\ B(\mathbf{k}-\mathbf{K}) \end{bmatrix}$$

$$+ \int \frac{d^2\mathbf{k}}{(2\pi)^2} \left[A^+(\mathbf{k}-\mathbf{K}'), B^+(\mathbf{k}-\mathbf{K}')\right] \mathbf{H}(\mathbf{k}-\mathbf{K}') \begin{bmatrix} A(\mathbf{k}-\mathbf{K}') \\ B(\mathbf{k}-\mathbf{K}') \end{bmatrix}. \tag{2.3}$$

Az $A(\mathbf{k}-\mathbf{K})$, $A(\mathbf{k}-\mathbf{K}')$ eltüntető operátorok (és hasonlóan a B operátorok) csak olyan $\mathbf{k}$ állapotokra adnak lényeges járulékot, amelyek közel vannak a $\mathbf{K}$ és $\mathbf{K}'$ pontokhoz. Az $A(\mathbf{k}-\mathbf{K})$, $A(\mathbf{k}-\mathbf{K}')$ operátorok Fourier-transzformáltjai a térbeli koordináták lassan változó függvényei, ezt nevezik az irodalomban burkoló-függvény (envelope) közelítésnek. Kontinuum közelítésben (azaz, ha a rácsállandó $a \to 0$) $\boldsymbol{\delta}$-ban első rendig írhatjuk:

$$e^{i\,(\mathbf{k}-\mathbf{K})\,\boldsymbol{\delta}} = e^{-i\,\mathbf{K}\,\boldsymbol{\delta}} e^{i\,\mathbf{k}\,\boldsymbol{\delta}} \approx e^{-i\,\mathbf{K}\,\boldsymbol{\delta}}\,(1 + i\,\mathbf{k}\,\boldsymbol{\delta}). \tag{2.4}$$

Itt az $e^{-i\,\mathbf{K}\,\boldsymbol{\delta}}$ konstans, ha $a \to 0$, hiszen $|\mathbf{K}| \sim 1/a$ és $|\boldsymbol{\delta}| \sim a$. A (2.4) közelítéssel a $\mathbf{H}(\mathbf{k}-\mathbf{K})$ mátrix $\boldsymbol{\delta}$-ban első rendig:

$$\mathbf{H}(\mathbf{k}-\mathbf{K}) \approx \mathbf{H}_{\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \equiv -\gamma_0 \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{k}\,\mathbf{g}(\mathbf{K}) \\ \mathbf{k}\,\mathbf{g}^*(\mathbf{K}) & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{g}(\mathbf{K}) = i \sum_{\boldsymbol{\delta}} \boldsymbol{\delta}\, e^{-i\,\mathbf{K}\,\boldsymbol{\delta}}, \tag{2.5}$$

ahol kihasználtuk, hogy $\sum_{\boldsymbol{\delta}} e^{-i\,\mathbf{K}\,\boldsymbol{\delta}} = 0$. Hasonló igaz a $\mathbf{K}'$-re is. A (2.5) alakot beírva a (2.3) egyenletbe kapjuk:

$$\hat{H} = \int \frac{d^2\mathbf{k}}{(2\pi)^2} \left[A^+(\mathbf{k}-\mathbf{K}), B^+(\mathbf{k}-\mathbf{K})\right] \mathbf{H}_{\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \begin{bmatrix} A(\mathbf{k}-\mathbf{K}) \\ B(\mathbf{k}-\mathbf{K}) \end{bmatrix}$$

$$+ \int \frac{d^2\mathbf{k}}{(2\pi)^2} \left[A^+(\mathbf{k}-\mathbf{K}'), B^+(\mathbf{k}-\mathbf{K}')\right] \mathbf{H}_{\mathbf{K}'}(\mathbf{k}) \begin{bmatrix} A(\mathbf{k}-\mathbf{K}') \\ B(\mathbf{k}-\mathbf{K}') \end{bmatrix}. \tag{2.6}$$

Vezessük be a kvázi fermion téroperátorokat (kétkomponensű spinorok):

$$\hat{\psi}_+(\mathbf{k}) = \mathbf{U} \begin{bmatrix} A(\mathbf{k}-\mathbf{K}) \\ B(\mathbf{k}-\mathbf{K}) \end{bmatrix}, \quad \text{és} \quad \hat{\psi}_-(\mathbf{k}) = \mathbf{U} \begin{bmatrix} A(\mathbf{k}-\mathbf{K}') \\ B(\mathbf{k}-\mathbf{K}') \end{bmatrix}, \tag{2.7a}$$

ahol az $\mathbf{U}$ unitér 2x2-es mátrix a következő alakú:

$$\mathbf{U} = e^{i\frac{2\pi}{3}\sigma_z}\,\mathbf{Q}\,\sigma_x, \quad \mathbf{Q} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{bmatrix}, \tag{2.7b}$$

és σ_x, σ_z a Pauli-mátrixok! Ekkor a (2.6) Hamilton-operátor alakja:

$$\hat{H} = \int \frac{d^2\mathbf{k}}{(2\pi)^2} \left(\hat{\psi}_+(\mathbf{k})\right)^+ \mathbf{H}_+(\mathbf{k})\,\hat{\psi}_+(\mathbf{k}) + \int \frac{d^2\mathbf{k}}{(2\pi)^2} \left(\hat{\psi}_-(\mathbf{k})\right)^+ \mathbf{H}_-(\mathbf{k})\,\hat{\psi}_-(\mathbf{k}), \tag{2.8}$$

ahol $\mathbf{H}_+(\mathbf{k}) = \mathbf{U}\,\mathbf{H}_{\mathbf{K}}(\mathbf{k})\,\mathbf{U}^+$ és $\mathbf{H}_-(\mathbf{k}) = \mathbf{U}\,\mathbf{H}_{\mathbf{K}'}(\mathbf{k})\,\mathbf{U}^+$. Ezeknek a 2x2 mátrixoknak a szorzása egyszerű, de kissé hosszadalmas. Érdemes a (2.5)-ben adott 2x2-es mátrixot egy adott koordinátarendszerben kiszámolni, pl. az 1.1 ábra feliratában adott vektorokat használva. A számolás a következő egyszerű eredményre vezet:

$$\mathbf{H}_+(\mathbf{k}) = \hbar\, v\,(\sigma_x k_x + \sigma_y k_y), \;\; \mathbf{H}_-(\mathbf{k}) = \hbar\, v\,(\sigma_x k_x - \sigma_y k_y), \tag{2.9}$$

ahol kihasználtuk a v sebesség (1.8b) definícióját. Egyszerűen belátható, hogy a $H_+(\mathbf{k})$ és $H_-(\mathbf{k})$ operátorok unitér transzformációval egymásba vihetők, hiszen $\sigma_x H_+(\mathbf{k})\sigma_x = H_-(\mathbf{k})$. Ezért a diszperziós reláció a $\mathbf{K}$ és $\mathbf{K}'$ Dirac-pontok közelében azonos. A (2.8) egyenletbe beírva $\mathbf{H}_\pm(\mathbf{k})$ (2.9) eredményét, majd áttérve valós térbeli reprezentációra a Hamilton-operátor másodkvantált alakjára a következőt kapjuk:

$$\hat{H} = v \int d^2\mathbf{r} \left(\hat{\psi}_+(\mathbf{r})\right)^+ (\sigma_x p_x + \sigma_y p_y)\, \hat{\psi}_+(\mathbf{r}) + v \int d^2\mathbf{r} \left(\hat{\psi}_-(\mathbf{r})\right)^+ (\sigma_x p_x - \sigma_y p_y)\, \hat{\psi}_-(\mathbf{r}), \tag{2.10}$$

ahol bevezettük a $\mathbf{p} = (p_x, p_y) = \hbar/i\,(\partial/\partial x, \partial/\partial y)$ impulzus-operátort. Megjegyezzük, hogy az inverz Fourier-transzformációt formálisan a $\hbar\mathbf{k} \to \mathbf{p}$ cserével végezhetjük el. Az eredményből jól látható, hogy az eredeti Hamilton-operátor szétesett két azonos másolatra, az egyik a $\mathbf{K}$, a másik a $\mathbf{K}'$ pont közelében lévő $\mathbf{k}$ állapotok dinamikáját írja le. A (2.10) eredmény alapján felírhatjuk a Hamilton-operátor elsőkvantált alakját is:

$$H = \begin{pmatrix} H_+ & 0 \\ 0 & H_- \end{pmatrix} = v \begin{pmatrix} \sigma_x \hat{p}_x + \sigma_y \hat{p}_y & 0 \\ 0 & \sigma_x \hat{p}_x - \sigma_y \hat{p}_y \end{pmatrix}. \tag{2.11}$$

A fenti Hamilton-operátorral leírható kvázirészecskét *Dirac-fermionnak* nevezik. Belátható, hogy a H_+ operátor síkhullám-megoldásaihoz tartozó sajátértékek megegyeznek az (1.8a)-ben számolt $E_s(\mathbf{k})$ diszperziós relációval. A H Hamilton-operátor blokk-diagonális szerkezetű, a $\mathbf{K}$ és $\mathbf{K}'$ pontok körül degenerált (az angol irodalomban *valley degeneration*). Ezért legtöbb számolásban ezt a degenerációt egyszerűen egy 2-es szorzóval lehet figyelembe venni. Az elektron spinje szerinti degenerációt (a Hamilton-operátor nem függ az elektron spinjétől) egy további 2-es szorzóval lehet számításba venni.

A H_+ Hamilton-operátor hasonlít a kétdimenziós elektron relativisztikus Dirac-egyenletéhez. Ezért hívják a Brillouin-zóna csúcsait Dirac-pontoknak, és a diszperziós relációt a Dirac-pontok közelében Dirac-kúpoknak. A grafénben az elektron dinamikája megfeleltethető egy Dirac-fermion dinamikájával. Ezt az analógiát először Wallace [22] alkalmazta számolásában, majd később McClure [29], és DiVincenzo és Mele [28]. Az elektron sebessége az (1.8b) egyenlet alapján és $|\gamma_0| \approx 3{,}16$ eV-tal számolva [32] $v = |\gamma_0| a\sqrt{3}/(2\hbar) \approx c_0/300$, ahol c_0 a fény terjedési sebessége vákuumban.

Fotoelektromos effektussal (az irodalomban ARPES módszernek nevezik az angol Angle Resolved Photoemission Spectrometer alapján) kimérhető a szilárd testekben az elektron-sávszerkezet. Monokromatikus és polarizált fénnyel megvilágítva a mintát abból elektronok repülnek ki, melyeknek megmérve az energiáját és a kirepülés irányát következtetni lehet a minta sávszerkezetére. Nemrégen az ARPES módszert alkalmazták

grafén esetében is, és látványos eredményekkel sikerült igazolni a Dirac-fermionok létezését [33, 34]. A mérést majdnem vákuumban, kb. 20 K-en, 95 eV energiájú fotonnal, és 25 meV energiafelbontással végezték. A mérési eredmények kitűnően egyeznek az (1.7) diszperziós relációval $|\gamma_0| = 2{,}82$ eV és $\epsilon_0 = 0{,}435$ eV illesztési paraméterekkel. Az ARPES módszer alkalmas többrétegű grafén, illetve az elektron-fonon, elektron-elektron kölcsönhatások vizsgálatára is.

Megmutatható, hogy szoros kötésű közelítésben, figyelembe véve harmadszomszédok kölcsönhatásait is a sebesség renormálódik, és a korábban adott hopping elemekkel, illetve átfedési integrálokkal ssámolva: $v \approx c_0/380$. A diszperziós reláció Dirac-kúp jellege nem változik, csak a sebesség numerikus értéke módosul kissé.

Végül, könnyen kiszámolthatjuk a Dirac-pont közelében a $\varrho(E) = \sum_{\mathbf{k},s} \delta(E - E_s(\mathbf{k}))$ állapotsűrűséget is az (1.8a)-ben számolt $E_s(\mathbf{k})$ diszperziós reláció alapján, és az $A_c = \sqrt{3}a^2/2$ elemi cellára vonatkoztatva kapjuk:

$$\varrho(E) = \frac{2}{\pi} \frac{A_c}{\hbar^2 v^2} |E|, \tag{2.12}$$

ahol egy 2-es szorzóval vettük figyelembe az elektron spinjei szerinti degenerációt, illetve egy további 2-es szorzót jelent a $\mathbf{K}$ és $\mathbf{K}'$ degeneráció. Fontos megjegyezni, hogy ez az állapotsűrűség eltér a jól ismert kétdimenzió nemrelativisztikus elektrongáz konstans állapotsűrűségétől.

3. fejezet

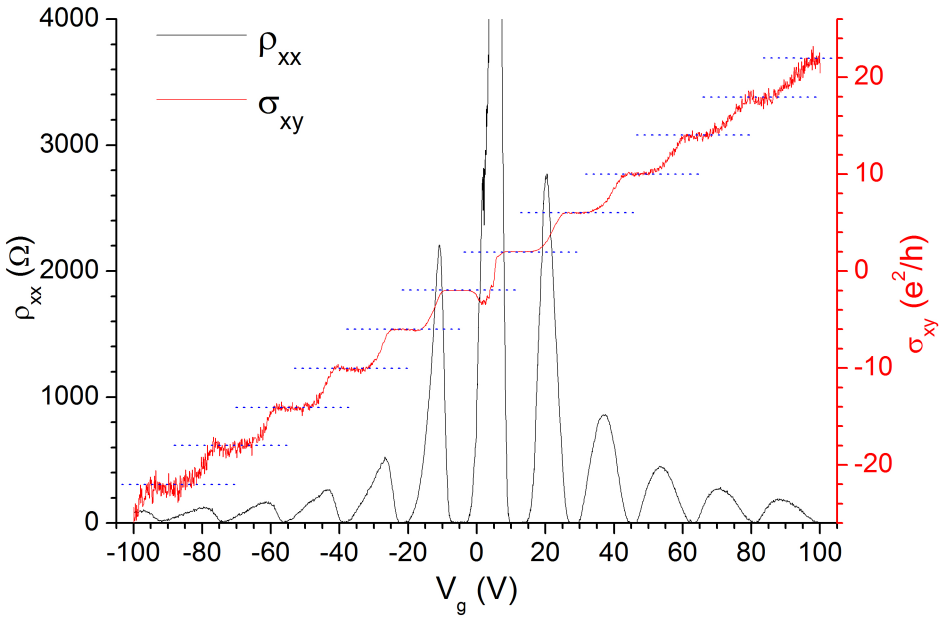
Néhány fontos kísérleti és elméleti eredmény

Ebben a fejezetben néhány alapvető kísérleti és elméleti eredményt ismertetünk, amelyek a grafént különlegessé teszik. A grafénnel kapcsolatos kutatás igen széleskörű, több ezer cikk jelent meg az első mérések óta. Ezért ebben a rövid áttekintésben — a teljesség igénye nélkül — csak néhány fontosabb jelenséget szeretnénk megemlíteni.

3.1. Dirac-fermion mágneses térben, anomális kvantum Hall-effektus

Geim csoportjának első és legfontosabb mérésében a grafént mágneses térbe helyezték és tanulmányozták a minta longitudinális és Hall-ellenállását [6]. A Landau-nívók miatt a hagyományos kétdimenziós vezetőkhöz (az angol irodalomban gyakran írják two dimensional electrongas, röviden 2DEG) hasonlóan [35] platók jelennek meg a Hall-vezetőképességben, a vezetőképesség *kvantált*. Azonban a platók szekvenciája eltér a hagyományosétól. Az eltérés oka, hogy grafénben az elektronok diszperziós relációja — ellentétben a 2DEG-ben ismert parabolikus függéstől — *lineárisan* függ az impulzustól. Ez a mérés szolgált arra, hogy egyértelműen kimutassák, grafénben az elektronok dinamikáját a kétdimenziós relativisztikus, zérus nyugalmi tömegű fermionok írják le. Geim csoportjának mérési eredményét pár héttel később Kim [7] csoportja megerősítette. Azóta számos laboratóriumban megismételték a kísérletet, és a grafén Hall-vezetőképessége valóban kvantált. Hazánkban nemrégen Tóvári Endre végezte el a mérést [36], az eredményeit a 3.1 ábra mutatja. Jól láthatók a platók a σ_{xy} tranzverzális vezetőképességben[1].

[1] A V_g kapufeszültség változtatásával ugyanazt érjük el, mintha a $\mathbf{B}$ mágneses tér változtatásakor átlépnénk a szomszédos Landau-nívókra rögzített Fermi-energián. Ugyanakkor, ez 2DEG-ban nem alkalmazható.



3.1. ábra. Grafénben mért longitudinális ellenállás (ϱ_{xx}) és a tranzverzális vezetőképesség (σ_{xy}) a V_g kapufeszültség függvényében 4,2 K-en, 12 T mágneses térben.

Először röviden ismertetjük a Landau-nívók kiszámítását. A grafén síkjára merőleges irányú $\mathbf{B}$ homogén mágneses térben a Dirac-Hamilton-operátor alacsony energiás közelítésben a (2.11) alapján a következő alakú:

$$H_{\pm} = v\left(\sigma_x \pi_x \pm \sigma_y \pi_y\right), \tag{3.1}$$

ahol a $+$ $(-)$ indexek $\mathbf{K}$ $(\mathbf{K}')$ pontoknak felelnek meg, míg a kinetikus impulzus a szokásos módon a $\boldsymbol{\pi} = (\pi_x, \pi_y) = \mathbf{p} - e\mathbf{A}$, ahol $\mathbf{p}$ a kanonikus impulzus és $\mathbf{A}$ a vektorpotenciál, melyet a $\mathbf{B} = \mathrm{rot}\mathbf{A}$ egyenlet határoz meg. A Hamilton-operátor $\mathbf{K}$ és $\mathbf{K}'$ pontok szerint degenerált, azaz tetszőleges mágneses térre (inhomogén térben is) $\sigma_x H_{\pm} \sigma_x = H_{\mp}$, és így elegendő csak egy $\mathbf{K}$ pont körül vizsgálni a rendszert.

A H_+ Dirac-Hamilton-operátor spektruma a $H_+\,\Psi(x,y) = E\,\Psi(x,y)$ egyenletből kapható (lásd pl. [37, 38]). A számítások szerint az E_n Landau-nívók:

$$E_n = \mathrm{sgn}(n)\,\hbar\omega_c\sqrt{|n|}, \tag{3.2}$$

ahol $\omega_c = \sqrt{2}v/l$ a ciklotron frekvencia, $l = \sqrt{\hbar/|eB|}$ a mágneses hossz, $n = 0, \pm 1, \ldots$, és $\mathrm{sgn}(\cdot)$ az előjelfüggvény. Hasonló eredményt ad a $\mathbf{K}'$ pont körüli H_- operátor spektruma.

A degenerációkat is figyelembe véve, azt kapjuk, hogy minden Landau-nívó 4-szeresen elfajult (2-es faktor a spin, 2-es faktor a $\mathbf{K}$ és $\mathbf{K}'$ pontok szerint degeneráció miatt), kivéve az $n = 0$ állapothoz tartozó $E = 0$ energiájú szintet, mely csak a spin szerint degenerált.

A kísérletileg megfigyelt kvantum Hall-effektus grafénben [6, 7] megérthető a fenti Landau-nívók degenerációja alapján. A hagyományos kvantum Hall-effektushoz hasonlóan [39, 40] minden betöltött Landau-nívóhoz tartozó állapot $G_0 = e^2/h$ vezetőképesség-kvantumnyit járul a minta teljes vezetőképességéhez. Az $E = 0$ zérus mód miatt $2 \times (2N + 1)$ betöltött állapot van E_N energiaszint alatt (N pozitív vagy negatív egész), és így

$$\sigma_{xy} = 2 \times (2N + 1)\, G_0 = \left(N + \frac{1}{2}\right) \frac{4e^2}{h}. \tag{3.3}$$

A tranzverzális vezetőképesség (Hall-vezetőképesség) kvantált, a $4G_0$ vezetőképesség-kvantum *félegész* számú többszöröse, ellentétben a nemrelativisztikus kétdimenziós elektrongáz esetével, ahol a vezetőképesség *egész* számú többszöröse $2G_0$-nak. Ezért nevezik a jelenséget *anomális Hall-effektusnak*. A 3.1 ábrán jól látható, hogy a Hall-vezetőképesség a (3.3) egyenletnek megfelelő platókat alkot.

A mágneses tér függvényében mért vezetőképesség-platók szekvenciája, kísérletileg egyértelműen kimutatható módon, eltér a nemrelativisztikus esetben mért platók szekvenciájától. Fontos megjegyezni, hogy az anomális Hall-effektus szobahőmérsékleten is megfigyelhető. Ez azzal magyarázható, hogy például $B \approx 10$ T mágneses térnél a szomszédos Landau-nívók közti különbség 1000 K, ellentétben a hagyományos kétdimenziós vezetőkkel (2DEG)[2] , ahol ez az érték néhány K. Hasonlón, a Zeeman-felhasadás nagyon kicsi, $g\mu_B B \approx 5$ K, és így elhanyagolható. Az elektronok közti Coulomb-kölcsönhatás szerepét pl. Ezawa vizsgálta [38], és számításai szerint a kölcsönhatás további felhasadásokat eredményez. Geim [6] és Kim [7] csoportja által mért anomális Hall-effektus volt az első bizonyíték arra, hogy grafénben az elektron dinamikáját a Dirac-egyenlet határozza meg.

3.2. Királis alagutazás, a Klein-paradoxon, negatív törésmutató

Ebben a részben a királis Dirac-fermion kétdimenziós potenciállépcsőn történő szórását vizsgáljuk. A relativisztikus Dirac-egyenlet alapján Klein mutatta meg először, hogy az elektron T transzmissziós valószínűsége csak gyengén függ a potenciálgát V_0 magasságától, ha értéke nagyobb az elektron mc^2 nyugalmi energiájának 2-szeresénél [41]. Sőt végtelen nagy V_0 esetén is elérheti a tökéletes transzmissziót, azaz a $T = 1$ értéket. Ez

[2] Más szóval nemrelativisztikus kétdimenziós elektrongáz (az angol irodalomban two dimensional electrongas, röviden 2DEG).

szöges ellentétben van a nemrelativisztikus Schrödinger-egyenletből kapott eredménnyel, ahol T exponenciálisan csökken V_0 növekedésével. Ezt a „józan észnek” ellentmondó eredményt *Klein-paradoxonnak* nevezik [41, 42]. Ugyanakkor, kísérletileg nehéz kimutatni a jelenséget, mert a potenciálváltozásnak nagyobbnak kell lennie $2mc^2$-nél a $\hbar/(mc)$ Compton-hullámhossz nagyságrendjébe eső távolságon, ami óriási elektromos teret jelent ($\mathcal{E} > 10^{16}\,\mathrm{V/cm}$).

Szén nanocsöveknél, először Ando, Nakanishi és Saito fedezte fel a tökéletes transzmisszió lehetőségét [30]. Grafénben, először Katsnelson, Novoselov és Geim mutatták meg a Klein-paradoxon létezését [43]. Mivel a v sebbesség jóval kisebb a fénysebességnél, egy realisztikus méretű grafén mintában is könnyen megvalósítható a szükséges nagyságú elektromos tér ($\mathcal{E} > 10^5\,\mathrm{V/cm}$), és így a Klein-paradoxon kimutatható kísérletileg. Áttételesen a Klein-paradoxon befolyásolja a transzport-tulajdonságokat is, ezért a jelenség megértése mind elméleti, mind kísérleti szempontból rendkívül fontos. Továbbiakban, ismertetjük a jelenség lényegét.

Síkhullám-megoldást feltételezve, egyszerű számolással belátható, hogy a (2.11)-ben definiált H_+ operátornak az (1.8a) egyenletben adott $E_s(\mathbf{k})$ sajátértékeihez tartozó sajátfüggvényei a $\mathbf{K}$ pont közelében:

$$\psi_{s,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\theta_{\mathbf{k}}/2} \\ s e^{i\theta_{\mathbf{k}}/2} \end{pmatrix} e^{i\mathbf{kr}}, \quad \text{ahol} \quad \theta_{\mathbf{k}} = \operatorname{arctg} \frac{k_y}{k_x}. \tag{3.4}$$

A fenti hullámfüggvényt gyakran *kvázirészecske állapotnak* is nevezik. A hullámfüggvény a $\mathbf{K}'$ pont közelében megegyezik a fenti hullámfüggvény időtükrözöttjével, azaz, ha végrehajtjuk a $\mathbf{k} \to -\mathbf{k}$ transzformációt.

Vegyük észre, hogy ha a θ szög elfordul 2π szöget, akkor a hullámfüggvény előjele megváltozik, ami egy extra π fázist jelent. A hullámfüggvénynek ez a tulajdonsága a spinor jellegére utal (az irodalomban Berry-fázisnak nevezik).

A hullámfüggvény jellemezhető a *helicitásával*, ami az impulzus-operátor vetülete a $\boldsymbol{\sigma}$ pszeudospin irányra. A helicitás-operátor alakja

$$\hat{\mathbf{h}} \;=\; \boldsymbol{\sigma} \cdot \frac{\hat{\mathbf{p}}}{|\hat{\mathbf{p}}|}, \tag{3.5}$$

és a definicióból világos, hogy a (3.4) egyenlettel adott $\psi_{s,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ energia-sajátfüggvény egyben sajátfüggvénye a helicitás-operátornak is $s = \pm 1$ sajátértékkel:

$$\hat{\mathbf{h}}\psi_{s,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \;=\; s\,\psi_{s,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{3.6}$$

A (3.6) egyenlet szerint a $\boldsymbol{\sigma}$ operátor két sajátértékéhez tartozó várhatóérték iránya vagy megegyezik a $\mathbf{p}$ irányával, vagy azzal ellentétes irányú. A helicitás vagy másnéven *kiralitás* jól meghatározott kvantumszám, amíg a rendszer Hamilton-operátora leírható a (2.11) által adott H_+ Dirac-Hamilton-operátorral. Megjegyezzük, hogy a kiralitás nem az elektron spinjével kapcsolatos (amint láttuk, az elektron spinje közvetlenül nem

is szerepel a problémában), hanem a $\boldsymbol{\sigma}$ pszeudospinnel, ami a $\psi_{s,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ hullámfüggvény kétkomponensű jellegével van összefüggésben.

A továbbiakban megvizsgáljuk, hogy hogyan szóródik az elektron egy potenciállépcsőn. Az irodalomban ezt gyakran $p-n$ átmenetnek is nevezik. Feltesszük, hogy az elektron $p-n$ átmeneten történő áthaladáskor nem lép fel a $\mathbf{K}$ és $\mathbf{K}'$ pontok közti szórási folyamat, azaz a rendszer leírható a (2.11) egyenlettel adott $H_{\text{grafén}}$ Hamilton-operátorral. Feltesszük továbbá, hogy a grafén tetejére helyezett kapukkal (vagy kémiai dópolással) megváltoztatjuk az elektronok energiáját a grafénben úgy, hogy a potenciál $V(x) = 0$, az $x < 0$ féltérben (I. tartomány), és $V(x) = V_0$, az $x \geq 0$ féltérben (II. tartomány), ahol V_0 egy konstans, pozitív érték (lásd a 3.2 a. ábrát). A p-n átmenet Hamilton-operátora a $\mathbf{K}$ pontra a (2.11) alapján:

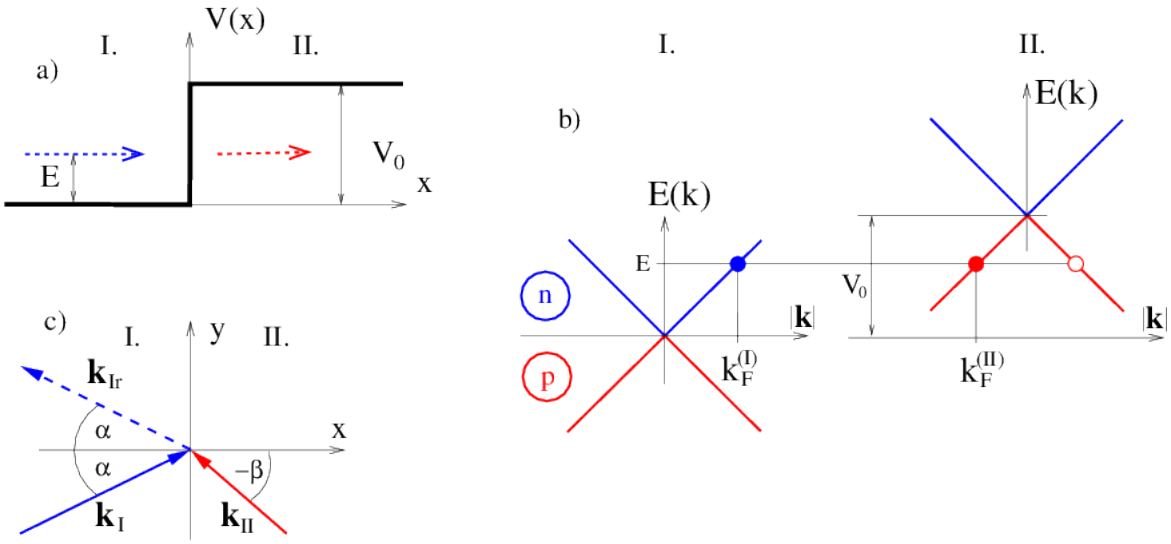
$$H_{\text{p-n}} = H_+ + V(x) = v\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}} + V(x). \tag{3.7}$$

Az II. tartományban a Dirac-kúp V_0 értékkel megemelkedik, ahogy ez a 3.2 b. ábrán látható. A potenciál nem függ az y koordinátától, a rendszer transzláció invariáns az y irányban, és így az elektron y irányú impulzusa megmarad.

Legyen az I. tartományból balról érkező elektron energiája $E < V_0$, és haladjon α szögben a határfelület normálisához képest (lásd a 3.2 c. ábrát)! Ekkor a hullámszámvektora $\mathbf{k}_I = k_{\text{F}}^{(I)}(\cos\alpha, \sin\alpha)$, ahol $k_{\text{F}}^{(I)} = E/(\hbar v)$. A bejövő hullám egy része visszaverődik. A reflektált kvázirészecske hullámszámvektora $\mathbf{k}_{Ir} = k_{\text{F}}^{(I)}(-\cos\alpha, \sin\alpha)$, ahogy ez a 3.2 b. ábrán látható.

A potenciállépcsőn való áthaladás után a kvázirészecske E energiája kisebb a V_0 potenciálnál. A II. tartományban a lyuksáv két állapota (a 3.2 b. ábrán az üres és teli piros karika) közül csak az egyiket töltheti be. Az I. tartományból bejövő kvázirészecske helicitása $+1$ (mivel $s = 1$), a II. tartományban pedig -1 (mivel $s = -1$). A potenciállépcsőn való áthaladás után a $\boldsymbol{\sigma}$ pszeudospin megmarad (például elektrosztatikus potenciál esetében), ezért az impluzus x komponensének előjelet kell váltania. A lyuksávban a két lehetséges állapot közül a teli piros karikával jelzett állapotba szóródhat az elektron a $p-n$ átmeneten való áthaladáskor. Ez azt jelenti, hogy a II. tartományban a lyuk impulzusának x komponense negatív lesz, de az y komponense változatlan marad az ebben az irányban érvényes impulzusmegmaradás miatt. Az impulzusnak ezt a furcsa viselkedését megérthetjük úgy is, hogy II. tartományban a részecske csoportsebbességének pozitívnak kell lennie, ha a határfelülettől jobbra távolodó hullámcsomagot vizsgálunk. Így a diszperziós reláció miatt a lyuk impulzusának x komponense negatív lesz.

Másképpen szólva, a kvázirészecske hullámcsomagja a II. tartományban — az optikában megszokottól eltérően — *negatív* szögben törik meg. A továbbiakban $\beta < 0$ konvenciót vesszük. Így írhatjuk, hogy $\mathbf{k}_{II} = k_{\text{F}}^{(II)}(\cos(\pi+\beta), \sin(\pi+\beta))$, ahol $k_{\text{F}}^{(II)} = |E - V_0|/(\hbar v)$. Mivel a bejövő és az átmenő kvázirészecske hullámszámvektorának y



3.2. ábra. A $p-n$ átmenet leírása. a) Az E energiájú elektron balról, az I. tartományból érkezik a határfelületre, és átmegy a $V(x)$ potenciállépcsőn a II. tartományba. b) A II. tartományban a Dirac-kúp V_0 értékkel megemelkedik az I. tartományhoz képest. Az elektron-szerű állapot (a teli kék karika) átalakul lyuk-szerű állapottá (a teli piros karika, melynél a csoportsebesség x komponense pozitív). c) Az elektron a határfelület normálisához képest α szögben érkezik (folytonos kék vonal), és ezután egyrészt elektronként reflektálódik (szaggatott kék vonal), másrészt lyukként halad tovább a II. tartományban (folytonos piros vonal), ahol az impulzusának x komponense negatív.

komponense változatlan, adódik:

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} \equiv n = -\frac{k_{\mathrm{F}}^{(II)}}{k_{\mathrm{F}}^{(I)}} = -\frac{|E-V_0|}{E}. \tag{3.8}$$

Ez nem más, mint a Snellius-Descartes-féle törési törvény , csak a *törésmutató negatív* . Grafénben az elektronnak erre a különös viselkedésére először Cheianov, Fal'ko és Altshuler hívták fel a figyelmet [44, 45]. A jelen szerző MTA doktori dolgozatában [46], illetve munktársaival és PhD hallgatóival írt publikációkban [47, 48, 49, 50] további példákat láthatunk a negatív törésmutatójú rendszerek elektron-optikai viselkedésére.

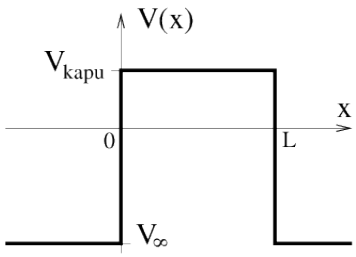
3.3. Minimális vezetőképesség

Az előzőekben taglalt szokatlan transzport-tulajdonságok mellett egy másik fontos kísérleti tény az ún. *minimális vezetőképesség* [6, 7]. A mérések szerint ha változtatjuk

a töltéshordozók ϵ energiáját például kapufeszültséggel vagy a töltéshordozók számának változtatásával, akkor grafénben a fajlagos vezetőképesség minimális értéket vesz fel az $\epsilon = 0$ Fermi-energiánál. A Dirac-pontban mért véges ellenállás (vezetőképesség) elméleti magyarázata egyáltalán nem nyilvánvaló, hiszen a Dirac-pontban ($E = 0$) a (2.12) egyenletnek megfelelően az állapotsűrűség zérus. Meglepő módon elméletileg sokkal korábban, a grafén felfedezése előtt már tanulmányozták a minimális vezetőképességet a Dirac-fermion kapcsán [51]. De a fenti kísérleti eredmények óta még több cikk foglalkozik a minimális vezetőképességgel, és e^2/h nagyságrendű értéket jósoltak [52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61]. Nemrégen Miao és munkatársai [62], illetve Danneau és munkatársai [63] kísérletileg igazolták, hogy egy W szélességű és L hosszúságú egyrétegű grafénben a minimális vezetőképesség $\sigma_{min} = (4/\pi)\, e^2/h$ univerzális értékhez tart a W/L növelésével (széles, de rövid mintákra), és ez legtöbb elméleti eredménnyel megegyezik [55, 57, 58, 59, 60, 61].

Ebben a részben kiszámoljuk a minimális vezetőképességet a Landauer-formula [64, 65] alapján, melyet először Tworzydło és munkatársai vizsgáltak ezzel a módszerrel [60]. A számolás sokban hasonlít a 3.2 fejezetben tárgyalt Klein-paradoxon problémájához, a legfontosabb különbség, hogy itt a minta keresztirányú (y irányú) mérete véges. Ezért, illetve a meglepő eredmény miatt, érdemes bemutatni részletesebben is a számolást. A következőkben kissé módosítva Tworzydło és munkatársainak a számolását követjük.

Az 1 ábrán látható grafén-szerkezet jobb- és baloldali részéhez helyezzünk egy-egy kontaktust! A jobb és bal oldali kontaktusokat úgy lehet modellezni, hogy a grafénnek ezen részein a potenciált nagy negatív V_∞ értékre állítjuk. Így itt az M nyitott csatornák száma (a definíciót lásd később) tart a végtelenhez, ha $V_\infty \to -\infty$, ami a kontaktusok fémes jellegét modellezi. Az $\epsilon = 0$ Fermi-energiájú elektronok a bal oldali kontaktusból lépnek be a mintában, ahol a kapufeszültséget V_{kapu} értékre állítjuk, majd a jobb oldali kontaktuson távoznak. A minta mentén a $V(x)$ potenciál változása a 3.3 ábrán látható.



3.3. ábra. Az 1 ábrán látható grafénre kapcsolt $V(x)$ potenciál függése. A kontaktusokon a potenciál V_∞, míg a mintára V_{kapu} kapufeszültséget kapcsolunk. A potenciál nem függ az y iránytól (az 1 ábrán a vízszintes és a függőleges irányok az x és y tengelyeknek felelnek meg).

Feltesszük, hogy a potenciál a minta keresztirányában konstans, azaz nem függ y-tól.

A σ fajlagos vezetőképesség a Landauer-formula [64, 65] alapján a G konduktanciából határozható meg:

$$G = \sigma \frac{W}{L} = \frac{4e^2}{h} \mathrm{Tr}\left(\mathbf{t}\mathbf{t}^+\right) = \frac{4e^2}{h} \sum_{n=1}^{M} T_n, \tag{3.9}$$

ahol a 4-es faktor a spin, illetve a $\mathbf{K}$ és $\mathbf{K}'$ Dirac-pontok degenerációjából származik, T_n a $\mathbf{t}\mathbf{t}^+$ mátrix sajátértékei, és $\mathbf{t}$ a transzmissziós amplitudó, melyet a kontaktusokban és a mintában lévő hullámfüggvények illesztéséből számolhatunk ki. A számítások részletei megtalálhatók a szerző dolgozatában [46], és a következő eredményt kapjuk:

$$G = \frac{4e^2}{h} \sum_{n=1}^{M} \frac{1}{\cos^2 k_n L + \frac{\kappa^2}{k_n^2} \sin^2 k_n L}, \tag{3.10}$$

ahol adott n keresztmódusra $k_n = \sqrt{q_n^2 - \kappa^2}$, ha $q_n > \kappa$, és $k_n = i\sqrt{\kappa^2 - q_n^2}$, ha $q_n < \kappa$, ahol $\kappa = e|V_{\text{kapu}}|/(\hbar v)$. Ha k_n tisztán képzetes, akkor a fenti képletben a két trigonometrikus függvény helyett a megfelelő hiberbolikus függvényeket kell venni, azaz a $\cos \to \mathrm{ch}$, illetve $\sin \to \mathrm{sh}$ cserét kell elvégezni. A nyitott csatornák száma: $M = \mathrm{Int}(k_\infty W/\pi + \alpha)$, ahol $k_\infty = e|V_\infty|/(\hbar v)$[3] . A keresztirányú q_n hullámszámvektort az y irányú határfeltételekből határozhatjuk meg [60, 66]. A különböző típusú szélek esetében $q_n = \frac{\pi}{W}(n + \alpha)$, ahol $0 \leq \alpha < 1$ a grafén szélének jellegétől függ [66].

Különleges esetnek számít, ha a Dirac-pontban vagyunk, azaz amikor $V_{\text{kapu}} = 0$. Ekkor $k_n = iq_n$ tisztán képzetes. A transzmittáló módusok evanescens (exponenciálisan lecsengő) hullámok. Ekkor a (3.9) és a (3.10) egyenletekből a $\sigma = \frac{L}{W} G$ fajlagos vezetőképesség:

$$\sigma = \frac{4e^2}{h} \frac{L}{W} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\mathrm{ch}^2\left[(n+\alpha)\pi L/W\right]}. \tag{3.11}$$

A $W/L \to \infty$ határesetben bevezethetjük az $x = (n+\alpha)\pi\frac{L}{W}$ változót, és az n szerinti összegzésről áttérhetünk az x szerinti integrálásra. Így a fajlagos vezetőképességre a következő univerzális érték adódik:

$$\sigma = \frac{4e^2}{\pi h} \int_0^\infty \frac{dx}{\mathrm{ch}^2 x} = \frac{4}{\pi} \frac{e^2}{h} \tag{3.12}$$

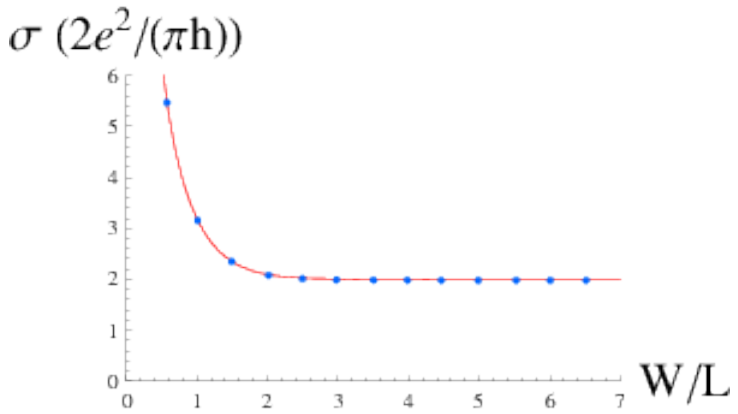
Látható, hogy az eredmény nem függ az α paramétertől, ha $W/L \to \infty$.

Tworzydło és munkatársai numerikusan is elvégezték a számolást [60], de a részleteket nem közölték. Ezért Visontai Dávid, volt diplomamunkásom, szakdolgozatának keretében megismételte a számolást [67]. A numerikus számolás a szoros kötésű közelítésben (tight-binding approximation) történt, a Dirac-egyenlet felhasználása nélkül. Így

[3] A nyitott csatornák számát az határozza meg, hogy milyen q_n-nél válik a longitudinális hullámszámvektor zérussá.

a számolás független ellenőrzésnek tekinthető. Ez a módszer a rekurzív Green-függvény technikán alapul, melyet az elmúlt években számos fizikai rendszerre alkalmazott az a lancasteri csoport, mellyel több éves együttműködésem van, illetve korábbi PhD hallgatóm, Koltai János [68].

A σ fajlagos vezetőképesség W/L aránytól való függését a 3.4 ábra mutatja. Látható,



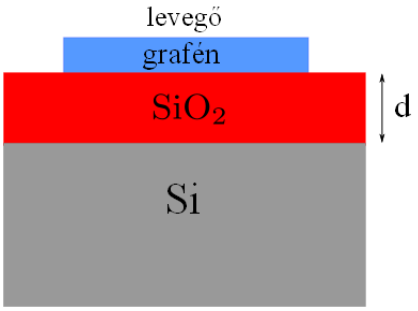
3.4. ábra. A σ fajlagos vezetőképesség függése a W/L aránytól. A folytonos görbe a (3.11) elméleti, a pöttyök a numerikus számolásból kapott eredmények ($\alpha = 0$ esetén).

hogy a fajlagos vezetőképességre kapott elméleti eredmény kitűnően egyezik a numerikus számolásból nyert eredménnyel minden W/L arány mellett. Nagy W/L értékre a fajlagos vezetőképesség a fent kapott univerzális értékhez tart. Az első mérésekben [6] a fajlagos vezetőképesség kb. egy 3-as faktorral volt nagyobb a fent vázolt, illetve más elméleti számolásból nyert univerzális értéknél [55, 57, 58, 59, 60, 61]. Ez a rejtélyes eltérés valószínűleg amiatt tapasztalható, hogy a W/L arány nem volt elegendően nagy. Ezt a feltételezést látszik igazolni a legutóbbi mérés is, melyben különböző W/L arány mellett mérték a fajlagos vezetőképességet, és jó egyezést kaptak a (3.11) elméleti eredménnyel [62, 63].

3.4. A grafén optikai tulajdonságai

A grafén mintát az eredeti kísérletben [6] Si hordozóra helyezték úgy, hogy köztük egy jól megválasztott vastagságú (tipikusan $d = 300$ nm vastag) SiO_2 réteg volt (lásd a 3.5 ábrát). A bevezetőben említettük, hogy a SiO_2 réteg vastagságának helyes megválasztása lényeges volt a grafén minták optikai mikroszkóppal, szabad szemmel történő kiválasztásánál.

Lájer Márton részletesen vizsgálta kísérletileg és elméletileg is ezt a kérdést a TDK munkájában [69]. Az elektromágneses térnek a Maxwell-egyenleteket kielégítő síkhullám-



3.5. ábra. A Si hordozón lévő oxidált felületre helyezett grafén minta.

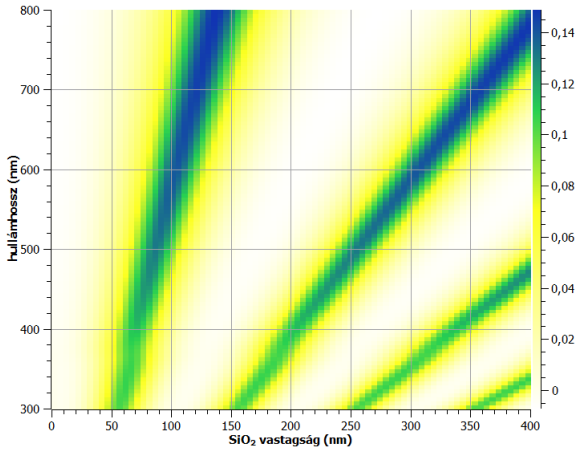
megoldásait illesztve az egyes határfelületeken levezethetjük a grafénre beeső fény reflexiós és transzmissziós amplitúdóit, illetve a megfelelő intenzitásokat. A számolás eredménye sokban hasonlít a véges vastagságú optikai törőközegekre ismert Fresnel-formulákra. Ugyanakkor grafén esetén a számításokban figyelembe kell venni, hogy a grafén egy atomi vékony és véges vezetőképességű minta. Így a reflexiós és transzmissziós intenzitásokra kapott képletek a grafénre *kiterjesztett Fresnel-formuláknak* tekinthetők (a részletek megtalálhatók Lájer Márton TDK munkájában [69]).

A 3.5 ábrán látható elrendezésre kiszámíthatjuk a grafénre merőlegesen beérkező fény reflexióját, és ez alapján definiálhatjuk az ún. kontrasztot, ami a reflektált intenzitás relatív eltérése, ha a grafén rajta van a SiO_2 rétegen, és ha nincs[4]. A 3.6 ábra mutatja a számított kontrasztot a beeső fény hullámhosszának és a SiO_2 réteg d vastagságának a függvényében. Az ábra jól mutatja, hogy látható fényre a kontraszt nagyon érzékenyen függ a d vastagságtól, és például 600 nm hullámhosszú fényre $d = 100$ nm és $d = 300$ nm vastagság mellett a legnagyobb a kontraszt. Más vastagságra a kontraszt gyorsan lecsökken, és a grafén detektálása optikai mikroszkóppal nem lehetséges. Amint a bevezetőben is említettük a vastagság helyes megválasztása döntő fontosságú volt az eredeti mérésben [6]. Most már érthető, hogy akár néhány százalékos eltérés is elég, hogy a grafént ne lehessen észrevenni szabad szemmel optikai mikroszkópon keresztül.

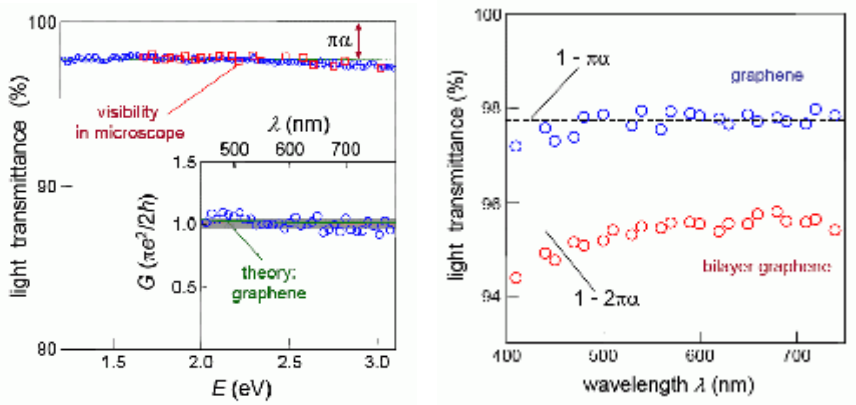
A fentiekkel szorosan összefüggően a grafén optikai tulajdonságai közül az egyik legérdekesebb eredmény Nair és munkatársainak a szenzációsnak számító legutóbbi kísérleti munkája [70]. A méréseik szerint a szabadon lévő grafén (ha nem egy hordozón van) optikai átlátszóságát, a transzmissziót (transparency) látható fényben csak az $\alpha = 1/137$ *finomszerkezeti állandó* határozza meg, és így a minimális vezetőképesség (lásd a (3.12) egyenletet) mellett az optikai transzmisszió is *univerzális* értéket vesz fel. A 3.7a ábra mutatja a fénynek (a közel infravörös és ibolya színű tartományban) felfüggesztett grafénen való transzmisszióját, illetve az *optikai vezetőképességet*,[5] míg a 3.7b ábrán a

[4]Minél nagyobb a kontraszt, annál könnyebb detektálni a grafén mintát a hordozón.

[5]A (3.12) egyenlettel adott minimális vezetőképesség eltér a frekvencia függő optikai vezetőképes-



3.6. ábra. A kontraszt merőlegesen beeső fényre a hullámhossz és a SiO_2 réteg d vastagságának a függvényében.



(a) (b)

3.7. ábra. (a) Fehér fény transzmissziója standard spektroszkópiával (vörös körök), és optikai mikroszkóppal (kék négyzetek), az ábra-betétben a vezetőképesség látható, (b) fehér fény transzmissziója egy-, illetve kétrétegű grafénre [70]. Az ábrán jelezve van az elméleti jóslat is (lásd a szöveget).

transzmisszió látható egyrétegű, illetve kétrétegű grafén esetén.

ségtől. Az eltérés oka a mérési eljárás. Míg az első esetben az egyenáramú vezetőképességet mérik, az utóbbinál a mintára eső adott frekvenciájú fény mellett mérik a vezetőképességet. Ebben az esetben a vezetőképesség a fény által létrejövő elektron-lyuk optikai átmenetekből származó elektron-transzportra jellemző.

A mérési eredmény megértése érdekében szükség van a transzmissziónak az optikai vezetőképességtől való függésére. Megmutatható, hogy a T_{opt} optikai transzmisszió a kiterjesztett Fresnel-formulák alapján [69, 71]:

$$T_{\mathrm{opt}} = \left(1 + \frac{\sigma(\omega)}{2\,\varepsilon_0\,c}\right)^{-2}, \tag{3.13}$$

ahol $\sigma(\omega)$ a grafén ω frekvenciától függő optikai vezetőképessége, ε_0 a vákuum dielektromos állandója. Számítások szerint az optikai vezetőképesség a teljes látható fény tartományban független a frekvenciától, és a $\sigma(\omega) \cong \sigma_0 = \frac{\pi}{2}\frac{e^2}{h}$ *univerzális* értéket veszi fel [72], amit a (3.13) egyenletbe írva az optikai transzmisszió is univerzális, és csak a finomszerkezeti állandótól függ:

$$T_{\mathrm{opt}} = \left(1 + \frac{\pi}{2}\,\alpha\right)^{-2} \approx 1 - \pi\,\alpha = 0{,}977, \tag{3.14}$$

ahol $\alpha = 1/137$ a finomszerkezeti állandó, és az optikai transzmisszió a teljes látható fény tartományban érvényes. Kétrétegű graféne $\sigma(\omega) \cong 2\sigma_0$, és így $T_{\mathrm{opt}} \approx 1 - 2\,\pi\,\alpha$ [71]. Másrészt a mérés (a 3.7a ábra ábra-betétje) alátámasztja Mischenko számításait, miszerint a vezetőképességben a Coulomb-kölcsönhatás járuléka elhanyagolható [72]. Érdekes tény, hogy Nair és munkatársainak a mérését [70] megelőzte Kuzmenko és munkatársainak grafiton történő mérése [73]. Itt jegyezzük meg, hogy a grafén vastagságának mérése kiemelt fontosságú, és két hazai kísérleti csoport is tanulmányozta a kérdést *atomerő-mikroszkóp* (AFM, Atomic Force Microscope) segítségével, illetve *Raman-mérésekkel* [74].

Összefoglalás, kitekintés

Ebben az átekintő anyagban a grafén fizikájának alapjait, illetve a legfontosabb kísérleti és elméleti eredményeket ismertettük. Legfontosabb célunk egy olyan oktatási anyag elkészítése volt, ami hasznos kiindulópont lehet, elsősorban a grafén elektromos tulajdonságainak megértésében. Az érdeklődő olvasók számára már több összefoglaló mű született a grafénről [75, 76, 77, 78, 79], sőt egy külön kiadás is megjelent a Solid State Communication folyóiratban [80], illetve egy kísérleti áttekintő [81].

A terjedelmi korlátok miatt számos kutatási területet nem említettünk ebben a munkában. Ezért itt röviden, csak címszavakban, felsorolunk néhány további érdekes és fontos kutatási témát megadva a fontosabb hivatkozásokat is, ami kiindulási alap lehet az olvasó számára az adott téma részletesebb megismeréséhez.

- Grafén mechanikai tulajdonságai, grafén membrán, a Mermin–Wagner-tétel kérdése [82, 83, 84, 85, 86, 87, 88],
- szennyezések szerepe az elektromos vezetőképességben [89],
- Raman-mérések grafénen [90, 91],
- a spin-pálya kölcsönhatás [92, 93],
- két- [94, 95, 96, 97, 99, 100, 101, 102, 103] és háromrétegű [104, 105, 106, 107] grafén,
- grafén–szupravezető hibrid rendszerek Josephson-átmenet [108, 109, 110].

Befejezésül felsorolunk néhány alkalmazási lehetőséget. Különféle érzékelők, szenzorok [111], nanoelektronika alkalmazások [112], tranzisztor készítése [113, 114], hajlékony érintőképernyők [115], kompozitok (grafén és műanyag) készítése [116], hidrogén tárolás [117], lítium-elemek [118], grafén alapú antibakteriális lapok [119].

Nehéz lenne itt felsorolni az irodalomban található összes alkalmazási lehetőséget, de remélhetőleg a fenti hivatkozások segítik az olvasót a grafénnel kapcsolatos kutatások áttekintésében. Ugyancsak bízunk abban, hogy az itt bemutatott anyag hasznosnak bizonyul az oktatásban is.

Tárgymutató

sp^2 hibridizáció, 6
összefoglaló cikkek, 28
állapotsűrűség, 15
érzékelők, szenzorok, 28
2DEG, 18

alacsonyenergiás határeset, 12, 17
anomális kvantum Hall-effektus, 4, 16
antibakteriális anyagok gyógyszereknél, 28
atomerő-mikroszkóp, 27

ballisztikus transzport, 4
Berry-fázis, 19
BME Fizikai Intézet, 5

Coulomb-kölcsönhatás, 18, 27

Dirac-egyenlet, 4, 14
Dirac-fermion, 4
Dirac-fermion mágneses térben, 16
Dirac-kúp, 10
Dirac-pontok, 9

effektív-tömeg közelítés, 5, 12
egy-, kétrétegű grafén, 3
egyrétegű grafén, 26
evanescens módusok, 23

finomszerkezeti állandó, 25
fotoelektromos effektus, ARPES, 14
Fresnel-formulák grafénre, 25
fullerén, 2

Geim kutatócsoportja, 2
grafén, 2
grafén Brillouin-zónája, 9
grafén diszperziós relációja, 8
grafén elektromos transzportja, 4, 21
grafén elektron-optikai tulajdonságai, 21
grafén elemi cellája, 3
grafén hővezetőképessége, 5
grafén Hall-ellenállása, 16
grafén Hamilton-operátorának elsőkvantált alakja, 14
grafén Hamilton-operátorának másodkvantált alakja, 10
grafén kiválasztása optikai mikroszkóppal, 3
grafén méhsejtszerű kristályszerkezete, 2
grafén membrán, 28
grafén optikai tulajdonságai, 3, 24
grafén reflexiója, 25
grafén sávszerkezete, 5, 6
grafén transzmissziója, 25
grafit, 2
gyémánt, 2

háromrétegű grafén, 28
hajlékony érintőképernyő, 28
helicitás, kiralitás, 19
helicitás-operátor, 19
hidrogén tárolás, 28

időtükrözött megoldás, 19

Josephson-átmenet, 28

kísérleti áttekintő, 28
kétrétegű grafén, 26, 28

király alagutazás, 18
király szimmetria, 9
Klein-paradoxon, 18
kompozitok készítése, 28

lítium-elemek, 28
Landau-nívók, 16
Landau-nívók degenerációja, 18
Landauer-formula, 22

mechanikai hasítás, cellux, 3
Mermin–Wagner-tétel, 2, 28
minimális vezetőképesség, 5, 21
MTA Természettudományi Kutatóközpont, 3, 5
MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont, 5

nanocső, 2
nanoelektronika alkalmazások, 28
negatív törésmutató, 18, 21
nemrelativisztikus kétdimenziós elektrongáz (2DEG), 18
neutrinó, 4

optikai vezetőképesség, 25

p-n átmenet, 20
pszeudospin, 20

részecskesáv, 8
Raman-mérések grafénen, 27, 28
rekurzív Green-függvény technika, 24

síkhullám-megoldás, 19
Snellius-Descartes-féle törési törvény, 21
spin-pálya kölcsönhatás grafénben, 28
szennyezések grafénben, 28
szoros kötésű közelítés, 6

tökéletes transzmisszió, 19
töltéshordozók mozgékonysága grafénben, 4
termikus fluktuációk grafénben, 2
tranzisztor kétrétegű grafénnel, 28

völgy szerinti degeneráció, 14
vegyértékkötési sáv, lyuksáv, 8

Zeeman-felhasadás, 18

Irodalomjegyzék

[1] Sólyom Jenő, *A modern szilárdtestfizika alapjai I. kötet, A szilárd testek szerkezete és dinamikája*, (ELTE Eötvös Kiadó, Budapest, 2002).

[2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, Nature **318**, 162 (1985).

[3] S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).

[4] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*, (Imperial College Press, London, 1998).

[5] S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes, Basic Concepts and Physical Properties*, (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Berlin, 2004).

[6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, Science **306**, 666 (2004); K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, Nature **438**, 197 (2005).

[7] Y. Zhang, J. P. Small, M. E. S. Amori, and P. Kim, Phys. Rev. Lett. **94**, 176803 (2005); Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, Nature **438**, 201 (2005).

[8] N. D. Mermin and H. Wagner, Phys. Rev. Lett. **17**, 1133 (1966).

[9] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1995).

[10] Dobrik Gergely, *Grafén vizsgálata és nanométeres pontosságú módosítása pásztázó alagútmikroszkóp segítségével*, ELTE szakdolgozat, 2008 (témavezetők: Dr. Biró László Péter és Dr. Tapasztó Levente).

[11] X. Du, I. Skachko, A. Barker, and E.Y. Andrei, Nat. Nanotechnol. **3**, 491 (2008).

[12] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H.L. Stormer, Sol. State Commun. **146**, 351 (2008).

[13] Sólyom Jenő, *A modern szilárdtestfizika alapjai II. kötet, Elektronok a szilárd testekben*, (ELTE Eötvös Kiadó, Budapest, 2003).

[14] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar, James Hone, Science **321**, 358 (2008).

[15] `http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/`

[16] Alexander A. Balandin, Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Irene Calizo, Desalegne Teweldebrhan, Feng Miao, and Chun Ning Lau, Nano Lett. **8**, 902 (2008).

[17] Mir Mohammad Sadeghi, Michael Thompson Pettes, Li Shi, Solid State Communications **152**, 1321 (2012).

[18] Koichi Saito, Jun Nakamura, and Akiko Natori, Phys. Rev. B **76**, 115409 (2007).

[19] Z. Osvath, Al. Darabont, P. Nemes-Incze, E. Horvath, Z. E. Horvath, and L. P. Biro, Carbon **45**, 3022 (2007).

[20] L. Tapasztó, G. Dobrik, P. Lambin, and L. P. Biró, Nature Nanotechnology, **3**, 397 (2008).

[21] L. P. Biró, P. Nemes-Incze and P. Lambin, Nanoscale **4**, 1824 (2012).

[22] P. R. Wallace, Phys. Rev. **71**, 622 (1947).

[23] J. W. McClure, Phys. Rev. **108**, 612 (1957).

[24] J. C. Slonczewski, and P. R. Weiss, Phys. Rev. **109**, 272 (1958).

[25] S. Reich, J. Maultzsch, and C. Thomsen, Phys. Rev. B **66**, 035412 (2002).

[26] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, PA, 1976).

[27] Fritz Haake, *Quantum Signatures of Chaos*, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010, 2000, 1991, third revised and enlarged edition, Chapter 2 Time Reversal and Unitary Symmetries).

[28] D. P. DiVincenzo and E. J. Mele, Phys. Rev. B **29**, 1685 (1984).

[29] J. W. McClure, Phys. Rev. **104**, 666 (1956).

[30] T. Ando, T. Nakanishi and R. Saito, J. Phys. Soc. Japan, **67**, 2857 (1998).

[31] Gordon W. Semenoff, Phys. Rev. Lett., **53**, 2449 (1984).

[32] W. W. Toy, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, Phys. Rev. **109**, 272 (1958).

[33] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, Nature Physics **3**, 36 (2007) (lásd még: arXiv:cond-mat/0609660v1).

[34] A. Bostwick, T. Ohta, J. L. McChesney, K. V. Emtsev, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, New J. Phys. **9**, 385 (2007) (lásd még: arXiv:0705.3705v1).

[35] K. v. Klitzing, and G. Dorda, and M. Pepper ,Phys. Rev. Lett., **45** 494 (1980).

[36] Tóvári Endre, *Grafénen alapuló áramkörök készítése és transzport tulajdonságainak vizsgálata*, szakdolgozat, BME Fizika Intézet, Fizika Tanszék, 2011 (témavezető: Csonka Szabolcs).

[37] F. D. M. Haldane, Phys. Rev. Lett. **61**, 2015 (1988); Y. Zheng and T. Ando, Phys. Rev. B **65**, 245420 (2002); V. P. Gusynin and S. G. Sharapov, Phys. Rev. Lett. **95**, 146801 (2005); N. M. R. Peres F. Guinea and A. H. Castro Neto, Phys. Rev. B **73**, 125411 (2006); L. Brey and H. A. Fertig, Phys. Rev. B **73**, 235411 (2006).

[38] M. Ezawa, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 094701 (2007) (lásd még: arXiv:0707.0353).

[39] *The Quantum Hall Effect*, edited by R.E.Prange and S.M.Girvin, (Springer-Verlag, New York, 1987). Fazekas Patrik, *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism* (Singapore: World Scientific Publisher, 1999, Series in Modern Condensed Matter Physics; 5.)

[40] Fazekas Patrik, *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism* (Singapore: World Scientific Publisher, 1999, Series in Modern Condensed Matter Physics; 5.)

[41] O. Klein, Z. Phys., **53**, 157 (1929).

[42] F. Constantinescu és E. Magyari, *Kvantummechanika, Feladatok*, (Tankönyvkiadó, Budapest, 1972).

[43] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, A. K. Geim, Nature Phys. **2**, 620 (2006).

[44] V. V. Cheianov, V. I. Fal'ko, and B. L. Altshuler, Science **315**, 1252 (2007).

[45] V. V. Cheianov and V. I. Fal'ko, Phys. Rev. B. **74**, 041403(R) (2006).

[46] Cserti József: *Kétdimenziós kvantumrendszerek nanoszerkezetekben*, MTA doktori dolgozat (2009).

[47] J. Cserti and A. Pályi and Cs. Péterfalvi, Phys. Rev. Lett., **99**, 246801 (2007).

[48] Cs. Péterfalvi and A. Pályi and J. Cserti, Phys. Rev. B **80**, 075416 (2009).

[49] Cs. Péterfalvi and A. Pályi and Á. Rusznyák and J. Koltai and J. Cserti, Phys. Status Solidi B **247**, 2949 (2010).

[50] Cs. G Péterfalvi and L. Oroszlány and C. J Lambert and J. Cserti, New Journal of Physics, **14**, 063028 (2012).

[51] E. Fradkin, Phys. Rev. Rev. B **63**, 3263 (1986); P. A. Lee, Phys. Rev. Lett. **71**, 1887 (1993); E. V. Gorbar, V. P. Gusynin, V. A. Miransky, and I. A. Shovkovy, Phys. Rev. B **66**, 045108 (2002).

[52] K. Ziegler, Phys. Rev. Lett. **97**, 266802 (2006).

[53] L. A. Falkovsky and A. A. Varlamov, cond-mat/0606800.

[54] K. Nomura and A. H. MacDonald, Phys. Rev. Lett. **98**, 076602 (2007).

[55] V. P. Gusynin and S. G. Sharapov, Phys. Rev. Lett. **95**, 146801 (2005).

[56] V. P. Gusynin and S. G. Sharapov, Phys. Rev. B **73**, 245411 (2006).

[57] N. M. R. Peres, F. Guinea, and A. H. Castro Neto, Phys. Rev. B **73**, 125411 (2006).

[58] M. I. Katsnelson, Eur. Phys. J. B **51**, 157 (2006).

[59] P. M. Ostrovsky, I. V. Gornyi, and A. D. Mirlin, Phys. Rev. B **74**, 235443 (2006).

[60] J. Tworzydło, B. Trauzettel, M. Titov, A. Rycerz, C.W.J. Beenakker, Phys. Rev. Lett. **96**, 246802 (2006).

[61] S. Ryu, C. Mudry, A. Furusaki, and A. W. W. Ludwig, Phys. Rev. B **75**, 205344 (2007).

[62] F. Miao, S. Wijeratne, Y. Zhang, U.C. Coskun, W. Bao, and C.N. Lau, Science **317**, 1530 (2007).

[63] R. Danneau, F. Wu, M. F. Craciun, S. Russo, M. Y. Tomi, J. Salmilehto, A. F. Morpurgo, and P. J. Hakonen, Phys. Rev. Lett. **100**, 196802 (2008) (for extended version see arXiv:0807.0157).

[64] R. Landauer, Philos. Mag. **21**, 863 (1970).

[65] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).

[66] A. R. Akhmerov and C. W. J. Beenakker, Phys. Rev. B **77**, 085423 (2008).

[67] Visontai Dávid, *Transzportfolyamatok grafénban*, ELTE szakdolgozat, 2008 (témavezető: Cserti József).

[68] Koltai János, *Hibrid rendszerek transzport tulajdonságai*, ELTE PhD dolgozat, 2004 (témavezető: Cserti József).

[69] Lájer Márton, *Szén vékonyrétegek optikai tulajdonságainak elméleti és kísérleti vizsgálata*, ELTE, TDK dolgozat, 2012 (témavezetők: Cserti József, Pergerné Klupp Gyöngyi és Kamarás Katalin).

[70] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. Peres, and A. K. Geim, Science **320**, 1308 (2008).

[71] T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, Phys. Rev. B **78**, 085432 (2008).

[72] E. G. Mishchenko, Europhys. Lett. **83**, 17005 (2008).

[73] A. B. Kuzmenko, E. van Heumen, F. Carbone, and D. van der Marel, Phys. Rev. Lett. **100**, 117401 (2008).

[74] P. Nemes-Incze, Z. Osváth, K. Kamarás, L. P. Biró, Carbon **46**, 1435 (2008).

[75] M. I. Katsnelson, Materials Today **10**, 20 (2007).

[76] M. I. Katsnelson and K. S. Novoselov, Solid State Commun. **143**, 3 (2007).

[77] A. K. Geim and K. S. Novoselov, Nature Materials **6**, 183 (2007).

[78] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, Rev. Mod. Phys. **81**, 109–162 (2009).

[79] N. M. R. Peres, Rev. Mod. Phys. **82**, 2673 (2010).

[80] Special issue of Solid State Commun. **143**, 1 (2007).

[81] Daniel R. Cooper, Benjamin D'Anjou, Nageswara Ghattamaneni, Benjamin Harack, Michael Hilke, Alexandre Horth, Norberto Majlis, Mathieu Massicotte, Leron Vandsburger, Eric Whiteway, and Victor Yu, ISRN Condensed Matter Physics, 2012, doi:10.5402/2012/501686

[82] Mikhail I. Katsnelson and Annalisa Fasolino, Accounts of Chemical Research **46**, 97 (2013). DOI: 10.1021/ar300117m

[83] Levente Tapasztó, Traian Dumitricã, Sung Jin Kim, Péter Nemes-Incze, Chanyong Hwang and László P. Biró, Nature Physics **8**, 739 (2012).

[84] K. V. Zakharchenko, J. H. Los, M. I. Katsnelson, and A. Fasolino, Phys. Rev. B **81**, 235439 (2010)

[85] U. Bangert, M. H. Gass, A. L. Bleloch, R. R. Nair, and A. K. Geim, Phys. Status Solidi A **206**, 1117 (2009). DOI 10.1002/pssa.200824453

[86] L. L. Bonilla and A. Carpio, Phys. Rev. B **86**, 195402 (2012).

[87] F. Guinea, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov, Phys. Rev. B **81**, 035408 (2010).

[88] Rafael Roldán, Annalisa Fasolino, Kostyantyn V. Zakharchenko, and Mikhail I. Katsnelson, Phys. Rev. B **83**, 174104 (2011).

[89] S. Das Sarma, Shaffique Adam, E. H. Hwang, and Enrico Rossi, Rev. Mod. Phys. **83**, 407 (2011).

[90] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, M. Mauri, S. Piscanec, Da Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Phys. Rev. Lett. **97**, 187401 (2006); A.C. Ferrari, Solid State Commun. **143**, 47 (2007).

[91] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Physics Reports **473**, 51 (2009).

[92] Hongki Min, J. E. Hill, N. A. Sinitsyn, B. R. Sahu, Leonard Kleinman, and A. H. MacDonald, Phys. Rev. B **74**, 165310 (2006).

[93] Daniel Huertas-Hernando, F. Guinea, and Arne Brataas, Phys. Rev. B **74**, 155426 (2006).

[94] K. S. Novoselov, E. McCann, S. V. Morozov, V. I. Falko, M. I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin, and A. K. Geim, Nature Phys. **2**, 177 (2006).

[95] E. McCann, V.I. Fal'ko, Phys. Rev. Lett. **96**, 086805 (2006).

[96] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, Nature Phys. **2**, 620 (2006).

[97] J. Nilsson, A. H. Castro Neto, F. Guinea, and N. M. R. Peres, Phys. Rev. Lett. **97**, 266801 (2006).

[98] E. V. Castro, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J.M.B. Lopes dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A. K. Geim, and A. H. Castro Neto, Phys. Rev. Lett. **99**, 216802 (2007).

[99] M. I. Katsnelson, Eur. Phys. J. B **52**, 151 (2006).

[100] I. Snyman and C. W. J. Beenakker, Phys. Rev. B **75**, 045322 (2007).

[101] J. M. Pereira, P. Vasilopoulos, and F. M. Peeters, Nano Lett. **7**, 946 (2007).

[102] E. McCann, D. S. L. Abergel, and V. I. Falko, Sol. State Commun. **143**, 110 (2007).

[103] L. M. Zhang, Z. Q. Li, D. N. Basov, and M. M. Fogler, Z. Hao and M. C. Martin, Phys. Rev. B **78**, 235408 (2008).

[104] Fan Zhang, Bhagawan Sahu, Hongki Min, and A. H. MacDonald, Phys. Rev. B **82**, 035409 (2010).

[105] Fan Zhang, Jeil Jung, Gregory A. Fiete, Qian Niu1, and Allan H. MacDonald, Phys. Rev. Lett. **106**, 156801 (2011).

[106] Yafis Barlas, R. Côté, and Maxime Rondeau, Phys. Rev. Lett. **109**, 126804 (2012).

[107] Chun Hung Lui, Zhiqiang Li, Kin Fai Mak, Emmanuele Cappelluti and Tony F. Heinz, Nature Physics **7**, 944 (2011).

[108] C. W. J. Beenakker, Rev. Mod. Phys. **80**, 1337–1354 (2008).

[109] M. Titov and C. W. J. Beenakker, Phys. Rev. B **74**, 041401(R) (2006).

[110] I. Hagymási, A. Kormányos, J. Cserti, Phys. Rev. B **82**, 134516 (2010).

[111] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. M. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson and K. Novoselov, Nat. Mater. **6**, 652 (2007); A. Sakhaee-Pour, M. T. Ahmadian and A. Vafai, Solid State Commun. **147**, 336 (2008).

[112] Y. W. Son, M. L. Cohen and S. G. Louie, Nature, **444**, 347 (2006).

[113] Xinran Wang, Xiaolin Li, Li Zhang, Youngki Yoon, Peter K. Weber, Hailiang Wang, Jing Guo, Hongjie Dai, Science **324**, 768 (2009).

[114] Yuanbo Zhang, Tsung-Ta Tang, Caglar Girit, Zhao Hao, Michael C. Martin, Alex Zettl, Michael F. Crommie, Y. Ron Shen and Feng Wang, Nature **459**, 820 (2009).

[115] Xuan Wang, Linjie Zhi and Klaus Mülen, Nano Lett. **8**, 323 (2008); Goki Eda, Giovanni Fanchini and Manish Chhowalla, Nature Nanotechnology **3**, 270 (2008).

[116] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Pinen, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, Nature, **442**, 282 (2006); D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, T. Nguyen and R. S. Ruoff, Nature, **448**, 457 (2006).

[117] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov and A. K. Geim, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **102**, 10451 (2005).

[118] T. Takamura, K. Endo, L. Fu, Y. P. Wu, K. J. Lee and T. Matsumoto, Electrochim. Acta, **53**, 1055 (2007). http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2007.03.052

[119] W. Hu, C. Peng, W. Luo, X. Li, D. Li, Q. Huang and C. Fan, ACS Nano, **4**, 4317 (2010).