

НОБЕЛЕВСКИЕ ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИКЕ — 2010

# Случайные блуждания: непредсказуемый путь к графену<sup>1</sup>

А.К. Гейм

(Нобелевская лекция. Стокгольм, 8 декабря 2010 г.)

PACS numbers: 01.10.Fv, 68.65.Pq, 72.80.Vp

DOI: 10.3367/UFNr.0181.201112e.1284

## Содержание

1. Введение (1284).
2. Особенности национальной науки (1284).
3. Что одному мусор, то другому золото (1285).
4. Голландский комфорт (1285).
5. Награда за легкомыслие (1286).
6. Понедельник начинается в пятницу вечером (1287).
7. Новые ошибки лучше старого занудства (1287).
8. Наука по-манчестерски (1288).
9. Три мысленных облачка (1288).
10. Легендарная липкая лента (1289).
11. "Эврика!" (1290).
12. Существование вопреки (1291).
13. Реквием блестящим идеям (1292).
14. Воплощения графена (1293).
15. Планкт Графен (1294).
16. Магия плоского углерода (1295).
17. Ода одному (1295).
18. Коллегам и друзьям (1296).
- Список литературы (1297).

## 1. Введение

Всякий, кто захочет понять красоту физики графена, будет иметь огромный выбор среди множества уже имеющихся научных обзоров и научно-популярной литературы. Я надеюсь, что читатель простит меня, если для этого я отошлю его к своим собственным работам [1 – 3]. Вместо того чтобы повторяться в этой лекции, я решил описать мой извилистый научный путь, который, в конце концов, привёл меня к Нобелевской премии. Большая часть этой истории нигде не излагалась и продолжалась она с 1987 г., когда я защитил кандидатскую диссертацию, и до того момента, как была принята к публикации наша статья 2004 г., впоследствии признанная Нобелевским комитетом. Как и можно ожидать, количество событий и объяснений в этой истории увеличивается к её

концу. Кроме того, эта лекция включает детальное описание работ, имеющих отношение к графену, но сделанных до 2004 г., и я пытаюсь проанализировать причину того, что графен привлёк к себе столько внимания. Несколько это было возможно, я старался сделать свой рассказ не просто информативным, но и легко читаемым, даже для людей, далёких от физики.

## 2. Особенности национальной науки<sup>2</sup>

Темой моей кандидатской диссертации было "Исследование механизмов транспортной релаксации в металлах методом геликонного резонанса". Всё, что я могу сказать — это то, что в то время эта тема была столь же "актуальной", сколь "актуальной" звучит она и для сегодняшнего читателя. Я опубликовал в журналах пять статей и уложился с защитой кандидатской диссертации в пять лет — официально отводимый срок на аспирантуру в нашем Институте физики твёрдого тела РАН. *Web of Science* беспристрастно отмечает, что статьи были процитированы дважды, да и то только соавторами. Тема была мертва уже за десять лет до того, как я начал работать над диссертацией. Однако "нет худа без добра", и что я чётко уяснил для себя из той истории, это то, что я никогда не буду мучить студентов, навязывая им "мёртвые" проекты.

После защиты диссертации я работал в Институте проблем технологий микроэлектроники и особо чистых материалов РАН в Черноголовке. Советская система позволяла и даже поощряла молодых сотрудников выбирать свои пути в науке. После года пробных экспериментов в различных направлениях я отошёл от тематики своего бывшего научного руководителя в аспирантуре Виктора Петрашова и начал создавать собственную нишу. Я придумал экспериментальную систему, которая была нова и в тоже время могла быть реально сделана в тогдашних условиях; это, учитывая скучность ресурсов в советских научно-исследовательских институтах, был, можно сказать, оксюморон<sup>3</sup>. Я

<sup>1</sup> Название лекции в английском оригинале "Random walk to graphene". (Примеч. ред.)

<sup>2</sup> В английском оригинале название этого раздела "Zombie management": от "zombie" — "живой мертвец" на языке колдунов африканских племён. (Примеч. ред.)

<sup>3</sup> Оксюморон (от греч. — "острая глупость") — термин античной стилистики, обозначающий нарочитое сочетание противоположных понятий. ("Литературная энциклопедия"). Примеч. ред.)

сделал сэндвич из тонкой металлической пленки и сверхпроводника, разделенных тонким изолятором. Сверхпроводник служил только для концентрации внешнего магнитного поля в области вихрей Абрикосова, и возникающее сильно неоднородное магнитное поле действовало на исследуемую пленку. Поведение электронов проводимости в микроскопически неоднородных полях, меняющихся на субмикронном уровне, представляло собой неосвоенную территорию. Я опубликовал свой первый экспериментальный результат на эту тему [4], за которым вскоре независимо последовала статья Саймона Бендинга (Simon Bending) [5]. Это было интересное и актуальное направление для исследований, так что я продолжал заниматься этим несколько последующих лет, включая работу с Саймоном в университете города Бат (University of Bath, Великобритания), где я находился в 1991 г. в качестве постдока.

Этот опыт преподал мне важных урок: создание принципиально новой экспериментальной системы в целом более выигрышно, чем попытки искать новые явления в уже известных областях. Шанс на успех в новых областях гораздо выше. Конечно, фантастические результаты, на которые надеешься, не всегда реализуются, зато в процессе создания нового неизбежно появляется что-то оригинальное.

### 3. Что одному мусор, то другому золото

В 1990 г., благодаря директору моего института в Черноголовке Виталию Аристову, я получил шестимесячную стипендию от Британского Королевского общества, которая позволяла мне поработать в одном из английских университетов. Лоренц Ивс (Laurence Eaves) и Питер Майн (Peter Main) из университета в Ноттингеме любезно согласились принять меня в качестве визитёра. Шесть месяцев — это очень короткий срок для экспериментальной работы, и обстоятельства предполагали, что я буду заниматься только изучением экспериментальных систем, уже имеющихся в лаборатории принимающей стороны. В моём распоряжении была субмикронная проволока (одномерная структура) из арсенида галлия, оставшаяся от предыдущих экспериментов, завершившихся на несколько лет ранее. В тех условиях мой опыт работы в бедствующих лабораториях советской Академии наук оказался полезным. Образцы, которые мои боссы считали отработанными и практически бесполезными, для меня представлялись золотыми жилами, и я начал работать с ними по 100 часов в неделю. В результате этого короткого визита появились две статьи вполне приличного качества в *Phys. Rev. Letters* [6, 7]. Я часто подразниваю своих молодых коллег этой историей. Когда дела идут не по плану и они начинают жаловаться, то я подстёгиваю их, разъясняя, что "нет такого понятия, как плохой образец, а есть только плохой студент или аспирант". Ищите внимательней и всегда найдёте что-то новое. Конечно, лучше избежать подобного жизненного опыта и осваивать новые территории, но даже если повезёт настолько, что удастся найти такой уникальный объект исследования, как графен, то и в этом случае дотошность и настойчивость позволят достичь успеха гораздо быстрее.

Темп исследований в Ноттингеме был столь стремительным и одновременно вдохновляющим, что возвращение в Россию было немыслимым. Возвращение к

советской действительности для меня казалось равнозначенным растрочиванию впустую остатка моей жизни. Так, в тридцать три года, с индексом Хирша<sup>4</sup>  $h = 1$  (последние работы тогда ещё в печати не появились), я вышел на западный рынок труда для постдоков. Последующие четыре года я переезжал с места на место между различными университетами: из Ноттингема в Копенгаген, потом в Бат, потом обратно в Ноттингем. Каждый переезд позволял ознакомиться с одной или с двумя новыми идеями, что существенно расширяло мои исследовательские горизонты. В широком смысле физику, которой я тогда занимался, можно назвать мезоскопической. Это включало в себя такие объекты и явления, как (назову только некоторые из них): двумерный электронный газ (ДЭГ), квантовые точечные контакты, резонансное тунелирование и квантовый эффект Холла (КЭХ). Вдобавок я ознакомился с GaAlAs-гетероструктурами, выращенными с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), улучшил свои навыки в области микротехнологии и технологий микроструктур, электронно-лучевой литографии — технологий, которые я начинал осваивать в России. Всё это сошлось воедино и создало основу для успешной работы с графеном спустя 10 лет.

### 4. Голландский комфорт<sup>5</sup>

К 1994 г. я уже имел достаточное количество хороших публикаций и посетил достаточно конференций для того чтобы претендовать на штатную университетскую должность. Когда мне предложили должность доцента в университете Неймегена (University of Nijmegen, Netherlands), то я немедленно ухватился за эту возможность получить, наконец, некую стабильность в моей постсоветской жизни. Первоочередной задачей в Неймегене было, конечно, упрочить свои позиции. Но для продолжения моих прежних исследований не было ни технологического оборудования, ни начального финансирования. Из имеющихся ресурсов у меня был доступ к магнитам, криостатам и электронному оборудованию в Неймегенской лаборатории сильных магнитных полей (Nijmegen's High Field Magnet Laboratory), руководимой Яном Кис Мааном (Jan Kees Maan). Он же был моим формальным боссом и ответственным за расходование денежных средств. Даже когда я выигрывал гранты (пока я жил там, голландский фонд Dutch Funding Agency FOM был щедр ко мне), то я, хотя и являлся руководителем проекта, не мог тратить деньги по своему усмотрению! Все средства распределялись через так называемые "рабочие группы", возглавляемые штатными профессорами. Кроме того, в Голландии формально только штатные профессора могли руководить аспирантами. Возможно, многим покажется всё это странным, но такова была голландская университетская система 1990-х гг. Это было трудное для меня время. В течение двух-трёх лет я пытался приспособиться к этим условиям, сильно контрастирующим со счастливыми и продуктивными годами, проведёнными в

<sup>4</sup> Индекс Хирша (*h*-индекс) — научометрический показатель, предложенный в 2005 г. американским физиком Хорхе Хиршем из университета Сан-Диего, Калифорния. Индекс Хирша является количественной характеристикой продуктивности учёного: индекс равен  $h$ , если у этого учёного есть  $h$  статей с цитируемостью выше  $h$ . (Примеч. ред.)

<sup>5</sup> Dutch comfort — имеет смысл: могло быть и хуже. (Примеч. перев.)

Ноттингеме. К тому же ситуация была в какой-то мере сюрреалистическая, так как за пределами университетских стен я чувствовал сердечную теплоту и доброжелательность, исходящую от каждого вокруг, включая Яна Киса и других профессоров.

Тем не менее условия для исследователей в Неймегене были гораздо лучше, чем в России и, в конечном счёте, позволяли выжить в научном плане: спасибо "загранице"! Ноттингенские коллеги (именно Мохамед Хенини — Mohamed Henini) прислали мне ДЭГ-образцы, которые были переправлены в Черноголовку, где Сергей Дубонос, мой близкий друг и коллега с 1980-х годов, изготовил всё, что мне требовалось. Направление исследований, к которому я, в конце концов, пришёл и на котором впоследствии сконцентрировался, можно определить как мезоскопическую сверхпроводимость. Сергей и я использовали структуры с холловской геометрией микронных размеров, изготовленные из ДЭГ-образцов, для локального анализа магнитного поля вокруг малых сверхпроводящих объектов. Это позволяло измерять их намагниченность с точностью, достаточной не только для наблюдений за движением отдельных вихрей, но и наблюдать множество гораздо более тонких эффектов. Это была новая экспериментальная ниша, которую можно было "заполнить" благодаря развитию оригинальной методики баллистической холловской микромагнетометрии [8]. Последующие несколько лет мы осваивали эту нишу и опубликовали несколько статей в *Nature* и *Phys. Rev. Letters*. Статьи содержали результаты по парамагнитному эффекту Мейснера, по вихрям, несущим дробный поток, по конфигурации вихрей в ограниченном пространстве и т.д. Моя супруга, Ирина Григорьева, специалист по физике вихрей [9], не могла найти работу в Голландии, а потому имела достаточно времени, чтобы помогать в продвижении моих исследований и в написании статей. Так же и Сергей. Он не только изготавливал образцы, но во время своих визитов в Неймеген помогал в проведении измерений. У нас сложилась очень продуктивная система работы, когда он собирал данные, а я анализировал их в течение часа на компьютере в соседнем кабинете и потом решал, что надо бы сделать дальше.

## 5. Награда за легкомыслие

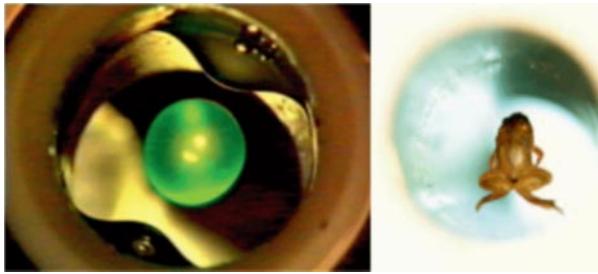
Первые результаты по мезоскопической сверхпроводимости начали появляться в 1996 г. Это позволило мне почувствовать себя увереннее в голландской академической среде и одновременно стимулировало интерес к другим вещам. Я стал искать новые области для исследований. Самой значимой частью из имеющегося в Неймегене оборудования были мощные электромагниты. Они же были и самой большой головной болью. Магниты обеспечивали поля до 20 Тл, что, хоть и не намного, но больше, чем те 16–18 Тл, которые достигались с помощью сверхпроводящих магнитов многими нашими конкурентами. С другой стороны, наши электромагниты так дорого обходились в эксплуатации, что мы могли включать их только на несколько часов по ночам, когда электричество было дешевле. До этого я не пользовался электромагнитами, так как мои работы по мезоскопической сверхпроводимости требовали очень слабых полей ( $< 0,01$  Тл). Такое положение вещей создавало во мне ощущение некой вины, и я считал себя

обязанным предложить какие-нибудь эксперименты, которые оправдывали бы само наличие у нас электромагнитов. Единственное преимущество, которое я в них видел, — это комнатная температура в зазорах. Такое положение часто рассматривают как сильный недостаток, поскольку исследования в физике конденсированного состояния требуют низких, гелиевых, температур. Противоречие подсказывало мне, как и моим коллегам, что надо бы поразмыслить об эффектах сильного поля при комнатных температурах. К сожалению, выбор у нас был небольшой.

В конце концов, я наткнулся на загадку так называемой магнитной воды. Считается, что если поместить ёмкость с горячей водой внутрь небольшого магнита, то это предотвратит образование осадка в ёмкости. Или, что если установить такой магнит на водопроводный кран, то чайник никогда не будет "зарастать" известковыми отложениями. В продаже имеется большое разнообразие таких магнитов. Кроме того, имеются сотни статей об этом явлении, но физика вопроса оставалась неясной, так что многие учёные скептически относились к самому существованию эффекта [10]. За последние пятнадцать лет я сделал несколько безрезультатных попыток исследовать "магнитную воду", так что прояснить ситуацию мне не удалось. Однако наличие сверхсильных полей при комнатных температурах побуждало между делом снова подумать на эту тему. Если магнитная вода действительно существует, думал я, то эффект должен лучше проявляться на 20 Тл, чем на типичных полях менее 0,1 Тл, создаваемых стандартными магнитами.

С такими мыслями, согласно легенде, в пятницу вечером, я налил воду в институтский электромагнит, когда тот был включён на максимальную мощность. Наливать воду в чай-либо прибор, очевидно, не есть правильный научный подход, и я не помню, почему я действовал тогда так "непрофессионально". Очевидно также, что до этого никто и не пытался проделать такую глупую вещь, хотя похожее оборудование десятилетиями имелось в различных местах по всему миру. К моему удивлению, вода не стекла на пол, а зависла в середине зазора магнита. Умберто Кармона (Humberto Carmona), приглашённый из Ноттингема аспирант, и я игрались с водой в течение часа, разбивая водяную пробку деревянной палочкой и изменяя напряжённость поля. В результате мы увидели шарики парящей в воздухе воды (рис. 1). Это было потрясающе! Сразу было понятно, что физика здесь — старый добрый диамагнетизм. Гораздо больше времени ушло на осознание того факта, что ничтожная магнитная восприимчивость воды ( $\sim 10^{-5}$ ), в миллиарды раз меньшая, чем у железа, оказалась достаточной для компенсации земного притяжения. Многие коллеги, включая тех, кто всю жизнь работал с сильными магнитными полями, были ошеломлены, а некоторые даже настаивали на том, что это всего лишь розыгрыш.

Несколько последующих месяцев я демонстрировал левитацию коллегам и гостям, пытаясь "на пальцах" объяснять это красивое явление. Фотография парящей в воздухе лягушки (см. рис. 1) стала особенно известной из всего множества объектов, которые мы заставляли парить в магнитном поле. Фото наделало много шума в СМИ, но, что более важно, изображение левитирующей лягушки нашло своё место во множестве учебников. Несмотря на свою "ненаучность", эта фотография стала



**Рис. 1.** Левитация в Неймегене. Слева — шарик воды (примерно 5 см в диаметре) свободно парит внутри вертикального отверстия электромагнита. Справа — лягушка, которую научили летать. Эта картинка продолжает оставаться символом того, что магнетизм "немагнитных веществ" не есть пренебрежимо малая величина. За этот эксперимент Майкл Берри (Michael Berry) и я получили Шнобелевскую премию в 2000 г. Сначала нас спросили, отважимся ли мы принять эту премию, и я горжусь, что нам хватило чувства юмора и самокритичности согласиться.

символом вездесущего диамагнетизма, который больше не воспринимается как пренебрежимо малое и незначительное явление. Бывало так, что на конференциях кто-нибудь останавливал меня и восклицал "Я вас знаю! Извините, это не про графен. Свои лекции я начинаю с демонстрации вашей лягушки. Студентам всегда интересно понять, что заставляет её летать". История с лягушкой, вместе с довольно тонкой физикой, объясняющей устойчивость диамагнитной левитации, изложена в моём обзоре в *Physics Today* [11].

## 6. Понедельник начинается в пятницу вечером

История с левитацией была интересной и увлекательной. Она преподала мне важный урок, что пробные эксперименты в направлениях, далёких от сиюминутных научных исследований, могут привести к интересным результатам, даже если изначальная идея была совсем незамысловатой. В свою очередь, это повлияло на стиль моей работы, так что я начал предпринимать похожие исследовательские туры, которые постепенно приобрели название "эксперименты в пятницу вечером". Термин, конечно, неточен. Серьёзную работу выполнить за один вечер невозможно. Как правило, она требует многих месяцев основательного обдумывания и перелопачивания гор не относящейся к делу литературы, и всё без особого прояснения проблемы. Со временем, скорее интуитивно, чем осознанно, начинаешь понимать, что надо делать. Потом пробуешь и, как правило, ошибаешься. Затем либо пробуешь снова, либо нет. В любом случае, в какой-то момент надо решить (и это самое трудное), продолжать ли дальнейшие попытки, или, для уменьшения потерь, начинать думать о другом эксперименте. Всё это происходит параллельно с основными исследованиями и занимает только незначительную часть времени и размышлений.

Ещё в Неймегене я начал использовать побочные, не основные идеи в качестве проектов для студентов и аспирантов. Им всегда нравится получить "кота в мешке". Костя Новосёлов, который приехал в Неймеген как аспирант в 1999 г., участвовал во многих таких проектах. Они никогда не продолжались более нескольких месяцев, чтобы не подвергнуть риску докторантскую работу или карьерный рост. Впоследствии некоторые

студенты признавались, что тот опыт оказался для них бесценным, хотя энтузиазм неизбежно иссякал, когда ожидаемый результат не получался.

Самое удивительное то, что далеко не все такие проекты заканчивались неудачей. Один из таких примеров — гекко-лента. Случайно или нет, я прочёл статью, разъясняющую механизм, лежащий в основе удивительной способности ящериц-гекконов преодолевать вертикальные препятствия [12]. Физика довольно проста. Лапки гекконов покрыты крошечными волосками. Каждый волосок прилипает к поверхности, испытывая небольшое ван-дер-ваальсово взаимодействие порядка нескольких наноньютонов. Однако миллиарды таких волосков, действуя совместно, создают впечатляющее притяжение, достаточное для удержания гекконов на любой поверхности, даже на зеркальном потолке. Особенно привлекли моё внимание размеры волосков. Они оказались субмикронными в диаметре — типичный размер в мезоскопической физике. Обыгрывая эту идею, примерно через год мы с Сергеем Дубоносом нашли способ изготовления материала, подобного волосатой лапке геккона. Он изготовил квадратный сантиметр ленты, которая демонстрировала великолепную способность прилипать к поверхности (адгезию) [13]. К сожалению, этот материал не оказался столь же эффективным, как лапка геккона, и полностью терял свои свойства после нескольких прилипаний. Тем не менее это был знаковый эксперимент, доказавший правильность концепции и стимулировавший дальнейшую работу в этом направлении. Вполне возможно, что кому-то как-нибудь удастся найти способ воспроизвести иерархическую структуру щетинок гекконов и механизм их самоочищения. Тогда гекко-лента сможет появиться в продаже.

## 7. Новые ошибки лучше старого занудства

Готовясь к своей лекции в Стокгольме, я составил список наших пятничных экспериментов. Тогда только я осознал любопытную вещь. За период примерно в пятнадцать лет проведено около двух дюжин экспериментов и, как и ожидалось, большинство из них бесславно провалилось. Но среди них оказались три хита: левитация, гекко-лента и графен. Таким образом, степень эффективности получилась довольно высокой: свыше 10 %. Более того, по-видимому, имели место и близкие к удаче случаи — почти что удачи. Например, как-то я прочёл статью [14] о гигантском диамагнетизме сплавов FeGeSeAs, что интерпретировалось как признак наличия высокотемпературной сверхпроводимости. Я попросил авторов [14] прислать образцы и вскоре их получили. Костя и я с помощью баллистической холловской магнитометрии проверили наличие гигантского диамагнетизма, но ничего не обнаружили, даже при 1 К. Это было в 2003 г., задолго до открытия сверхпроводников на основе ферропникидов. Я до сих пор сомневаюсь, были ли там какие-либо небольшие включения сверхпроводящего материала, которые мы упустили при нашем подходе. Другая неудача, близкая к удаче, была связана с попыткой обнаружить "сердцебиение" отдельной живой клетки. Идея заключалась в использовании ДЭГ — "холловских крестов" — в качестве сверхчувствительных электрометров для регистрации электрических сигналов, порождаемых физиологической активностью отдельных клеток. Никаких "сердцебиений" у живых

клеток мы не обнаружили, но когда клетки подвергались воздействию большой дозы спирта, то на их "последнем вздохе" наши сенсоры регистрировали значительные всплески напряжения [15]. Сейчас я связываю такой результат с не совсем удачным выбором объекта исследования — дрожжевых клеток. Это очень пассивный микроорганизм. Четыре года спустя похожие эксперименты были проделаны над эмбриональными клетками сердца и (надо же!) с использованием графеновых сенсоров. Эти эксперименты [16] уже успешно зарегистрировали биоэлектрическую активность, которую искали мы.

Откровенно говоря, я не думаю, что обозначенная выше степень эффективности может быть объяснена тем, что мои побочные идеи были особенно хороши. Скорее всего, этот опыт говорит о том, что штурм новых направлений в исследованиях, пусть даже выбранных случайнym образом, вознаграждается гораздо чаще, чем это принято считать. Возможно, что мы копаем слишком глубоко на уже хорошо освоенных территориях, оставляя в других местах много интересного прямо у поверхности, где для успеха достаточно копнуть только один раз. Если кто и осмелится это сделать, то награда совсем не гарантирована. Тем не менее это, как минимум, полезный опыт.

## 8. Наука по-манчестерски

К 2000 г., имея за плечами мезоскопическую сверхпроводимость, диамагнитную левитацию и четыре статьи в *Nature*, я имел основания претендовать на должность полного профессора. Коллеги были очень удивлены, что я выбрал университет в Манчестере, проигнорировав ряд, на первый взгляд, более привлекательных предложений. Причина была проста. Руководитель конкурсного комитета Майк Мур (Mike Moore) знал мою жену Ирину не столько как моего соавтора и, по совместительству, преподавателя-лаборанта в Неймегене, сколько как очень успешного постдока в Бристоле. Он предложил Ирине идею подать на лекторскую позицию, которая открылась в той же группе. После шести лет в Голландии даже сама мысль о том, что муж и жена могли бы официально работать вместе, не приходила мне в голову. Этот фактор был решающим. Нам не только понравилась возможность упорядочить наши совместные карьерные дела, но ещё мы были тронуты заботой о нас со стороны будущих коллег. Никогда мы не сожалели о переезде.

Так, в начале 2001 г. я взял под свою ответственность несколько запущенных помещений с ветхим и бесполезным оборудованием и начал работу с гранта на 100 тыс. фунтов стерлингов. За исключением гелиевого охладителя, никакого существенно значимого оборудования, которое я мог бы использовать, не было. Не беда. Я пошёл тем же путём, что и в Неймегене, используя помощь из других мест, особенно от Сергея Дубоноса. Лаборатория стала развиваться на удивление быстро. В течение полугода я получил свой первый грант на 500 тыс. фунтов, что позволило обзавестись значительным оборудованием. Несколько месяцами позже, несмотря на заботы о нашей годовалой дочке, Ирина тоже получила свой первый грант. Мы пригласили Костю присоединиться к нашей группе в качестве приглашённого исследователя (формально он продолжал числиться аспиран-

том в Неймегене, где и защитил диссертацию в 2004 г.). И наша группа начала выдавать результаты, приводившие к грантам, которые, в свою очередь, приводили к ещё большему количеству результатов.

К 2003 г. мы опубликовали несколько добротных статей, в том числе в *Nature*, *Nature Materials* и *Phys. Rev. Letters*, одновременно продолжая усиливать лабораторию новым оборудованием. Кроме того, при поддержке гранта на 1,4 млн фунтов от фонда развития научной инфраструктуры, управляемого тогдашним министром по науке Дэвидом Сейнсбери (David Sainsbury), Эрни Хилл (Ernie Hill) из Департамента компьютерных исследований и я организовали Манчестерский центр мезонауки и нанотехнологий (Manchester Centre for Mesoscience and Nanotechnology). Вместо того чтобы вливать неожиданно свалившиеся средства в новое строительство, мы использовали уже существующие чистые комнаты ( $\sim 250 \text{ м}^2$ ). В этих помещениях находилось устаревшее оборудование, которое мы выбросили и заменили самыми современными установками для микроконструирования, включая новую установку электронно-лучевой литографии. Предметом нашей с Эрни особой гордости является то обстоятельство, что многие исследовательские группы по всему миру имеют гораздо более дорогостоящее оборудование, но наш Центр непрерывно, начиная с 2003 г., выдаёт новые результаты. Здесь нет великолепного коня для показов, а есть рабочая лошадь для действительно напряжённой работы.

Когда я рассказываю заграничным коллегам об этом нашем опыте, им трудно представить, что, в принципе, возможно организовать полностью функционирующую лабораторию и действующие системы для микроконструирования за период меньший, чем три года, и без стартовых грантов астрономических масштабов. Я бы и сам в это не поверил, если бы не мой собственный опыт. Дела продвигались невероятно быстро. Университет помогал, но я особенно благодарен фонду Британского научного совета по инженерным и физическим исследованиям (the UK Engineering and Physical Sciences Research Council — EPSRC). Эта система финансирования проектов демократична и лишена ксенофобии. Статусу в академических кругах, так же как и связям, не придаётся большого значения. Кроме того, при рецензировании проектов ссылки на "многообещающие идеи" или заявления, что грант будет ориентирован на "социальные и экономические потребности", играют незначительную роль. На деле, фонд распределяет деньги на основе последних достижений заявителя соответственно тому, что под этим понимается в различных областях науки. Деньги, как правило, идут тем, кто работает усердно и эффективно. Конечно, совершенной системы финансирования не существует, и всегда можно представить себе нечто лучшее. Но, перефразируя Уинстона Черчилля, Британия имеет худшую систему поддержки науки, за исключением всех остальных систем, которые я знаю.

## 9. Три мысленных облака

По мере формирования нашей лаборатории и Центра нанотехнологий у меня появилось немного свободного времени поразмышлять о новых путях в исследованиях. Гекко-лента, неудача с дрожжевыми клетками, квазипникиди — всё это происходило именно в то время. Кроме того, Сергей Морозов — старший научный

сотрудник из Черноголовки, который впоследствии стал регулярным гостем и бесценным сотрудником, растратил свои первые два визита на изучение магнитной воды. Осенью 2002 г. прибыл наш первый манчестерский аспирант, Да Цзян (Da Jiang), и мне нужно было придумать для него тему диссертации. Было ясно, что первые несколько месяцев ему будет необходимо изучать английский язык и ознакомиться с лабораторией. Соответственно для начала я предложил ему очередной "побочный" эксперимент. Задача состояла в том, чтобы изготовить плёнку из графита настолько тонкую, насколько это возможно. Если получится, то я обещал, что мы будем изучать её "мезоскопические" свойства. Недавно, пытаясь проанализировать, как всплыла такая идея, я вспомнил о трёх едва очерченных в мыслях "облаках".

Первое "облачко" — это концепция "металлической электроники". Если к металлу приложить внешнее электрическое поле, то число носителей заряда у его поверхности меняется, так что можно ожидать, что его поверхностные свойства тоже изменятся. На этом и работает современная полупроводниковая электроника. Почему бы не попробовать металл вместо кремния? Будучи студентом, я думал о том, как использовать эффект электрического поля (ЭЭП) и рентгеноструктурный анализ для воздействия на образец и определения того, как изменится при этом постоянная решётка. Это было весьма наивно, так как простые оценки показывают, что эффект был бы пренебрежимо малым. Действительно, нет диэлектриков, допускающих поля, существенно превышающие  $1 \text{ В нм}^{-1}$ , что соответствует максимальному изменению концентрации носителей заряда  $n$  у поверхности металла порядка  $10^{14} \text{ на см}^2$ . Для сравнения, типичный металл (например Au) содержит  $\sim 10^{23}$  электронов на  $\text{см}^3$ , что даже для плёнки толщиной 1 нм приводит к относительному изменению величины  $n$  и проводимости на  $\sim 1\%$ , не говоря уже о гораздо меньшем изменении постоянной решётки.

Многие исследователи и раньше стремились обнаружить эффекты внешнего поля в металлах. Первое упоминание относится к 1902 г., когда вскоре после открытия электрона Дж. Дж. Томсон (Нобелевский лауреат по физике, 1906 г.) предложил Чарльзу Мотту (Charles Mott), отцу Невила Мотта (Nevil Mott, Нобелевский лауреат по физике, 1977 г.), поискать ЭЭП в тонкой металлической плёнке, но ничего обнаружено не было [17]. Первая попытка измерить ЭЭП в металлах, описанная в научной литературе, относится к 1906 г. [18]. Вместо нормального металла можно было бы поразмышлять о полуметалах, таких как висмут, графит или сурьма, которые имеют гораздо меньше носителей. В течение всего предыдущего столетия многие исследователи использовали плёнки  $\text{Bi}$  ( $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), но обнаружили лишь незначительные изменения в их проводимости [19, 20]. Будучи осведомлённым об исследованиях в этой области и в области гетероструктур GaAlAs, я всё время, хотя и нерегулярно, искал других кандидатов, особенно среди сверхтонких плёнок сверхпроводников, в которых эффект внешнего поля мог бы возрасти вблизи перехода в сверхпроводящее состояние [21, 22]. Мой энтузиазм разгорелся, когда ещё в Неймегене я узнал о нанометровых Al-плёнках, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на GaAlAs-гетероструктурах. Однако после оценок возможных эффектов я решил, что шансы на успех малы и даже не стоит пробовать.

Углеродные нанотрубки были вторым "облачком", витавшим в воздухе в конце 1990-х и начале 2000-х гг. Это были годы пика их популярности. В Голландии я слышал выступления Сиза Деккера (Cees Dekker) и Лео Коувенховена (Leo Kouwenhoven), а также прочёл статьи Томаса Эббесена (Thomas Ebbesen), Пола МакЕуна (Paul McEuen), Сумио Иджимы (Sumio Iijima), Фидона Авориса (Pheadon Avouris) и других. Всякий раз эти блестящие работы неизбежно побуждали начать исследования в этой области. Но было уже слишком поздно, и нужно было находить новые перспективы в стороне от общего потока.

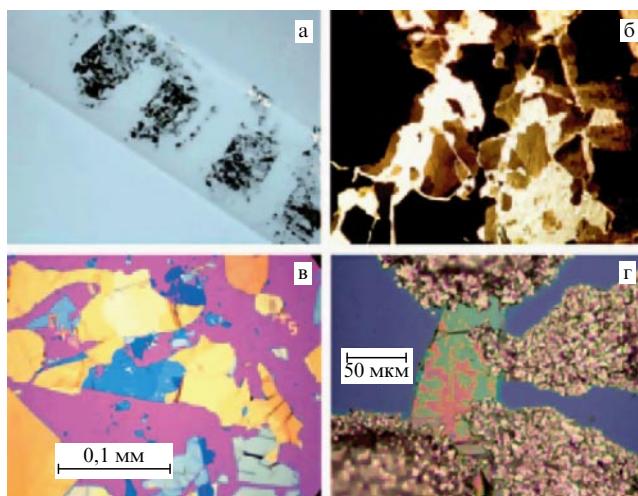
Что касается третьего облака, то я прочёл обзор Милли Дрессельхаус (Millie Dresselhaus) об интеркалированном графите [23], который ясно показал, что даже спустя много десятилетий графит остаётся малопонятным материалом, особенно с точки зрения его электронных свойств. Этот полезный обзор побудил меня поглубже покопаться в литературе по графиту. Так я наткнулся на статьи Пабло Эсквинази (Pablo Esquinazi) и Якова Копелевича (Yakov Kopelevich), которые писали о ферромагнетизме, сверхпроводимости и переходах металл–диэлектрик — всё в том же старом добром графите и при комнатных температурах [24, 25]. Эти провоцирующие работы оставили во мне чёткое ощущение того, что графит заслуживает особого к себе внимания.

Все три (может быть, и больше, я уже не помню) облачка в моих мыслях так или иначе сошлись в проекте Да Цзяна. Я просчитал, что если нам повезёт и вместо  $\text{Bi}$  удастся создать тонкие плёнки из графита, то в них уже смогут проявиться эффекты электрического поля и/или некоторые другие интересные свойства, похожие на те, что имеются у углеродных нанотрубок. При наихудшем сценарии, поскольку наши мезоскопические образцы представляли бы собой монокристаллы, это помогло бы прояснить дискуссионные вопросы, касающиеся графита. Почему бы, хотя бы на несколько месяцев, не углубиться в этом направлении.

## 10. Легендарная липкая лента

Для изготовления тонких графитовых плёнок я дал Да Цзяну таблетку пиролитического графита толщиной в несколько миллиметров и диаметром два с половиной сантиметра и предложил ему использовать полировальную машину. У нас была специальная машина, обеспечивающая субмикронную точность. Через несколько месяцев Да заявил, что достиг предельной толщины и показал мне крошечный кусочек графита на дне чашки Петри. Я взглянул на графит в оптический микроскоп и оценил его толщину в  $\sim 10 \text{ мкм}$ . Слишком толстый, подумал я, и предложил попробовать полировальную жидкость. Однако, как оказалось, для получения этого образца Да уже отработал всю таблетку. На самом деле это была моя вина. Позже Да успешно завершил работу над своим PhD, но на тот момент он был всего лишь начинающим иностранным студентом с огромным языковым барьёром. Более того, по ошибке я дал ему образец высокоплотного графита вместо высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Первый не так-то просто шлифовался, как ВОПГ.

Олег Шкляревский, старший научный сотрудник из Харькова (Украина), работал рядом и вынужденно услы-



**Рис. 2.** (В цвете онлайн.) Оборачиваясь назад: тонкие пленки графита получить нетрудно. (а) Следы ВОПГ, оставшиеся на скотче. (б) Некоторые кристаллы оптически прозрачны, если взглянуть на них через оптический микроскоп или даже через увеличительное стекло. (в) На подложке из оксида кремния светопроницаемые кристаллы дают различные оттенки голубого цвета. (г) Одно из наших самых первых устройств, изготовленное с помощью "сургуча и верёвки": в данном случае это пинцет, зубочистка и серебряная паста.

шал весь ход моих поддразниваний, на сей раз о горе, которую следует шлифовать до размера песчинки. Олег был экспертом по сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и работал над проектом, который позже пополнил список моих не оправдавшихся идей из "ночей по пятницам". Он вмешался, принеся с собой кусок скотча — самоклеящейся ленты с графитовыми чешуйками, которую он только что выудил из мусорной корзины. В самом деле, ВОПГ — это стандартно используемый материал для СТМ, где образец со свежей поверхностью обычно готовится путём отслаивания верхнего слоя графита с помощью липкой ленты. Мы годами использовали эту технику, но никогда внимательно не смотрели на то, что же мы выбрасываем вместе с лентой. Я посмотрел в микроскоп на остатки графита (рис. 2) и обнаружил фрагменты намного меньшей толщины, чем та, что была у Да. Только тогда я осознал, как это было неразумно с моей стороны — предложить полировальную машину. Полировка умерла, да здравствует скотч!

Этот момент ещё не означал прорыва, но ситуация уже выглядела обещающей и требовала вовлечения большего числа людей. Олег в тот момент не вызвался стать добровольцем и участвовать в ещё одном проекте, зато вызвался Костя. Слово "доброволец", возможно, не совсем точное. Каждый в нашей лаборатории имел возможности для манёвра и мог участвовать в любом проекте, который ему нравился. В то время Костя работал над хорошо продвигающимся проектом по ферромагнетизму [26]. Кроме того, он присматривал за оборудованием, особенно за измерительными приборами. Что касается меня, то я, как правило, по несколько часов в день проводил в лаборатории, готовя образцы, делая измерения и анализируя результаты. Только после 2006 г. я превратился в машину по написанию статей, параллельно с анализом результатов. Мне всегда нравилось последнее, но я ненавидел писать статьи. К сожале-

нию, ни одна лаборатория не выживет без своего Шекспира.

Мы с Костей решили проверить электрические свойства графитовых чешуек, оставшихся на скотче, для чего он стал переносить их на предметное стекло микроскопа, вначале с помощью обычного пинцета. Через несколько дней, не забывая об изначальной идее (металлический транзистор), я принёс пластину кремния, покрытую тонким слоем оксида, чтобы использовать её в качестве подложки при измерении ЭЭП. Неожиданно это привнесло плоды. Тонкие фрагменты (чешуйки) графита, помещённые на такие пластины, выглядели окрашенными в разные цвета вследствие интерференции, что указывало на то, что некоторые фрагменты оптически прозрачны. Более того, чешуйки разных цветов позволяли нам интуитивно судить о том, какие из них наиболее тонкие (рис. 2в). Мы быстро обнаружили, что некоторые из чешуек были толщиной всего в несколько нанометров. Это был наш первый настоящий прорыв.

## 11. "Эврика!"

Литература по графену, особенно популярная, сильно подчеркивает роль методики, основанной на использовании скотча. Часто приходится слышать, что создание и идентификация сверхтонких графитовых пленок, так же как и графена, стало возможным благодаря использованию липкой ленты. Для меня это было значительным шагом вперёд, но ещё не "Эврикой". Нашей целью всегда был поиск интересной физики, а не просто наблюдение ультратонких пленок в микроскопе.

В течение пары дней после того, как Олег подсказал использовать скотч, Костя с помощью серебряной пасты уже изготавливал электрические контакты к графитовым пленкам, перенесённым со скотча. К нашему удивлению, они обладали высокой проводимостью, а контакты на основе пасты имели приемлемо малое сопротивление. Электронные свойства изучать было уже можно, но нам казалось, что ещё слишком преждевременно помещать безобразно выглядящий образец (рис. 2г) в криостат для точных измерений. В качестве следующего шага мы приложили напряжение, сначала к стеклянным подложкам, а чуть позже к кремниевой пластине, используя их в качестве нижнего затвора для проверки наличия эффекта внешнего электрического поля. Фотография одного из первых наших устройств показана на рис. 2г. В центральной части находится кристалл графита толщиной  $\sim 20$  нм, а его поперечный размер соизмерим с диаметром человеческого волоса. Для того чтобы пинцетом перенести такой кристалл со скотча, а затем сделать четыре близко расположенных контакта с помощью всего лишь серебряной пасты и зубочистки, требуется высочайший уровень экспериментаторского мастерства. В наше время немногие экспериментаторы имеют пальцы достаточно ловкие для того, чтобы изготовить такие образцы. Я призываю читателей опровергнуть мои слова, проверив свои собственные навыки!

В самом первом образце, сделанном вручную на стекле, ясно проявился ЭЭП, который заключался в том, что сопротивление образца можно было изменять на несколько процентов. Может показаться, что это незначительно, а значит, и маловажно, но вспомните, как трудно было ранее обнаружить вообще какой-либо ЭЭП. Я просто был шокирован. Если эти безобразного

вида устройства, сделанные вручную из относительно больших и толстых пластинок, уже демонстрируют некоторое влияние внешнего поля, то что будет, думал я, если мы начнём использовать самые тонкие кристаллы и применим весь арсенал технологического оборудования? В тот момент я понял, что мы наткнулись на что-то действительно потрясающее. Вот это и была моя "Эврика!"

То, что поледовало потом, не было уже случайным блужданием. С этого момента единственно логичным было продолжать держаться выбранного пути, улучшая методику отделения и поиска всё более тонких кристаллов, а также совершенствуя изготавливаемые нами конструкции. Это была кропотливая и одновременно невероятно быстро продвигающаяся работа — как посмотреть. Несколько месяцев ушло на то, чтобы научиться идентифицировать монослои с помощью оптического и атомно-силового микроскопов (АСМ). Что касается микроструктурирования, то для формирования подходящих структур с топологией холловского мостика мы начали применять электронно-лучевую литографию, а для изготовления контактов использовать не серебряную пасту, а напыление металла. Развитием техники микроконструирования (микроструктурирования) руководил Дубонос, ему помогал его аспирант Анатолий Фирсов. Сначала они использовали оборудование в Черноголовке, но после того как наш новый постдок Юань Чжан (Yuan Zhang) полностью освоила установку по литографии, недавно появившуюся в нашем Центре нанотехнологий, процесс существенно ускорился.

Переход от многослойных образцов к монослойным, а также переход от работы вручную к литографии концептуально весьма прост, но на практике не всегда гладок. Мы пробовали различные подходы и потратили много усилий на идеи, приводившие нас в тупик. Примером многообещающих планов, которым не суждено было реализоваться, была идея плазменного травления графитовой мезы в форме холловских мостиков, после расслоения которых можно было бы получить готовые структуры. Позже мы вынуждены были вернуться к графиту, не подвергавшемуся предварительной обработке. Болезни роста, которые мы тогда испытывали, можно проиллюстрировать также на таком примере. Вначале мы думали, что кремниевые пластины должны иметь очень точно выверенную толщину оксидного слоя (в пределах нескольких нанометров), что позволило бы "походить" за монослоями. Сегодня мы можем найти графен практически на любой подложке. Кроме того, путём перебора различных процедур и использования различных источников графита мы пришли к тому, что размеры используемых нами кристаллов выросли от нескольких микрометров до почти миллиметра.

Наиболее существенной частью нашей работы 2004 г. [27] были электрические измерения, и это потребовало больших усилий. В течение нескольких месяцев Костя и Сергей Морозов всё своё время проводили в измерениях. Я тоже находился рядом, обсуждая и анализируя результаты измерений, зачастую сразу после того, как данные появлялись на экране. Взаимодействие с ребятами-нанотехнологами было практически мгновенным. В тех первых экспериментах нам нужно было быть особенно осторожными. Так всегда бывает, когда сталкиваешься с чем-то новым и не знаешь, чего можно ожидать. Мы забраковывали любую кривую, пока она не воспроизво-

дилась независимо на множестве образцов, и во избежание преждевременных заключений, изучили более 50 сверхтонких образцов. Это были годы упорного труда, спрессованные всего в несколько месяцев, но мы воодушевлялись по мере того, как новые образцы становились всё совершеннее и совершеннее, так что мы могли работать  $24 \times 7$ , что на деле означало 14 часов в сутки без перерывов и выходных.

В итоге, к концу 2003 г. мы получили вполне надёжную экспериментальную картину, готовую к публикации. Между этим моментом и сентябрём 2004 г., когда наша статья в *Science* была, наконец, принятая к публикации, получился длинный временной разрыв. Те девять месяцев прошли в изнурительных попытках опубликовать наши результаты в высокорейтинговом журнале. Содержание работы непрерывно пополнялось новыми результатами, и совершенствовался текст рукописи. В этом трудоёмком процессе помочь Ирины была бесцenna. В полной мере всё это могут оценить только те читатели, которые когда-либо публиковались в подобных "глянцевых" журналах. Сначала мы отправили рукопись в *Nature*. Там её забраковали. Мы добавили информацию, которую требовали рецензенты, но статью снова забраковали. Согласно одной из рецензий, наша рукопись "не содержит существенного научного достижения". Рецензенты *Science* оказались более великодушными (или более профессиональными?), кроме того, сама рукопись была к тому времени лучше подготовлена. Если вернуться назад, то мне, даже при том, что все мы чувствовали, что результаты работы являются весьма значимыми, наверное, следовало бы поберечь время и нервы и представить статью в журнал уровне ниже. Эта история должна утешить тех читателей, которые стремились опубликоваться в подобных "глянцевых" журналах, но чьи статьи были забракованы: возможно, что эти статьи также заслуживают премии!

## 12. Существование вопреки

Самый удивительный экспериментальный результат нашей работы в *Science* — это то, что отдельные атомные плоскости обладают проводимостью и сохраняют свою целостность в свободном состоянии. Обращаясь назад, можно сказать, что есть много причин этому удивляться.

Во-первых, учёные десятилетиями изучали сверхтонкие плёнки, и их общим заключением являлось то, что непрерывные атомные плоскости практически невозможно получить (см., например, [28, 29]). Попробуйте напылить металлическую плёнку толщиной в несколько нанометров, и вы увидите, что она не будет оставаться цельной. Вещество коагулирует в крошечные островки. Этот процесс, называемый островковым ростом, универсален и управляемся стремлением системы минимизировать свою поверхностную энергию. Эпитетаксиальные подложки обеспечивают взаимодействие, снижающее влияние поверхностной энергии. Однако даже при гелиевых температурах, предотвращающих миграцию осаждённых атомов, трудно создать условия, благоприятные для получения непрерывных слоёв нанометровой толщины, не говоря уже о монослоях [28, 29].

Вторая причина удивляться — это то, что теория определённо учит нас, что изолированный графеновый лист должен быть нестабилен термодинамически. Рас-

чёты показывают, что "в пределах 6000 атомов графен представляет собой наименее (относительно) стабильную (углеродную) структуру" [30]. До  $\sim 24000$  атомов (это соответствует размеру в  $\sim 25$  нм) различные 3D конфигурации энергетически более выгодны, чем 2D геометрия [30, 31]. Теория опять-таки показывает, что при больших размерах графеновый лист нестабилен, но теперь уже по отношению к свёртыванию. К такому заключению приводят рассмотрение конкурирующих вкладов изгиба и поверхностной энергии [32, 33]. Эти расчёты относились к углероду, но в основе их лежит физика, которая концептуально связана с механизмом поверхностной энергии, приводящим к островковому росту.

В третьих, 2D кристаллы не могут быть выращены в изоляции, без эпитаксиальной подложки, которая обеспечивает дополнительную атомную связь. Это следует из аргументов Ландау–Пайерлса, которые показывают, что в 3D пространстве плотность термодинамических флуктуаций в 2D кристаллах расходится с ростом температуры [1]. Хотя эта расходимость всего лишь логарифмическая, рост кристалла, как правило, требует высокой температуры, достаточной для обеспечения подвижности атомов. Это приводит к несколько менее жёсткой решётке. Комбинация двух условий даёт ограничения на возможные размеры  $L$  у 2D атомных кристаллов. Можно оценить величину  $L$  как  $\sim a \exp(E/T_g)$ , где  $a \sim 1 \text{ \AA}$  — постоянная решётки,  $E \sim 1 \text{ эВ}$  — энергия связи атомов,  $T_g$  — температура роста кристалла. Эти рассуждения неприменимы к графену при комнатных температурах, для которого получились бы астрономические размеры. Величина  $T_g$  обычно соизмерима с энергией связи, что приводит к появлению механизма разупорядочения, не существенного при гораздо более низких температурах. Заметим, что, в принципе, взаимообъединение (самоупорядочение) атомов может допустить рост графена и при комнатной температуре, но пока что это было достигнуто только для нанометровых графеновых образцов [34].

Четвёртый, по-видимому, самый главный повод для удивления — это то, что графен остаётся устойчивым к внешним условиям. Поверхности материалов вступают в реакцию с воздухом и влагой, а монослои графена — это не одна, а две поверхности, что делает его более активным. Физика поверхности требует высокого вакуума и, зачастую, температур жидкого гелия для обеспечения стабильности поверхности и предохранения её от нежелательных реакций. Например, золото — один из самых инертных материалов в природе, но даже для его приповерхностных слоёв трудно избежать частичного окисления на воздухе. Каковы же тогда шансы у монослоя остаться не подвергнутым влиянию внешней среды?

Графен насмехается над всеми этими рассуждениями. Полезно понять почему. Во-первых, любой существующий метод получения графена использует 3D кристалл, а не 2D рост. Графеновые листы изначально формируются либо в объёме, либо в верхнем слое эпитаксиальной подложки, что гасит расходящиеся тепловые флуктуации. Взаимодействие всегда существует, хотя, как в случае графена, растущего на графите [35], может быть относительно слабым. Это позволяет графену уклониться от аргументов Ландау–Пайерлса, а также избежать сворачивания в островки и 3D структуры. Во-вторых,

если графен откалывается или выделяется с подложки, то процесс происходит обычно при комнатных температурах, так что энергетический барьер остаётся достаточно высоким. Это позволяет атомным плоскостям сохраняться в изолированном виде и не сворачиваться без всякой подложки [36], даже если энергетически это невыгодно. Кроме того, взаимодействие Ван-дер-Ваальса может оказаться достаточным для предотвращения скручивания графенового листа, когда графен оказывается на подложке. В-третьих, химически графит даже более инертен, чем золото. Будучи химически более активным, чем графит, графен, хоть и слабо, но взаимодействует с воздухом и примесями при комнатной температуре. Однако это не разрушает его кристаллическую решётку и он остаётся высокопроводящим [37, 38]. Для необратимого разрушения графена на воздухе требуются температуры, в два раза превышающие комнатную. Условия нашей среды оказались вполне подходящими для сохранности графеновой решётки.

### 13. Реквием блестящим идеям

Научная литература полна блестящих идей, которые, однако, не работают. Выискывать их в литературе в целом неразумно. Перед началом работы над новым проектом обычно достаточно пары подходящих обзоров для того, чтобы заново не изобретать колесо. Альтернатива может действительно принести вред. Я встречал много перспективных исследователей, которые не смогли многого достичь в науке потому, что они растратили своё время, копаясь в литературе, вместо того чтобы тратить его на поиск новых явлений. Более того, после месяцев изучения литературы они неизбежно приходят к одному и тому же выводу: всё, что они планировали, уже сделано. Поэтому они не видят причин опровергать свои собственные идеи, а значит, заново начинают копаться в литературе. Следует понимать, что идеи никогда не бываю новыми. Будучи даже блестящей, каждая идея всегда основана на предыдущем знании и, при множестве сообразительных людей вокруг, положение вещей таково, что кто-либо где-либо раньше уже думал над чем-то похожим. Это не должно оправдывать бездействия, поскольку обстоятельства на местах меняются, и, более того, вместе с ними меняются и возможности. Новые технологии дают реальный шанс тому, что старые не оправдавшиеся идеи вполне могут на удивление хорошо реализоваться в следующий раз.

Все три мысленных облака, о которых говорилось выше и которые я не назвал бы блестящими идеями, послужили достаточным основанием, чтобы в 2002–2003 гг. начать новый проект. Они стали для нас той нитью Ариадны, которая помогла в выборе определённых направлений исследований. Анализ литературы проводился, когда для этого пришло время — после того как мы грубо ознакомились с новой областью и особенно, когда результаты уже готовились к публикации. Вдобавок к литературе, относящейся к тем облакам, наша статья в *Science* цитирует попытки получения изолированных 2D кристаллов, их термодинамическую нестабильность, обнаружение наноспиралей, а также статьи по эпитаксиальному росту. Эти ссылки важны для того, чтобы показать, какого экспериментального прогресса мы достигли. Первый обзор ранних работ был сделан в нашей статье 2007 г. [1]. С тех пор я обновляю

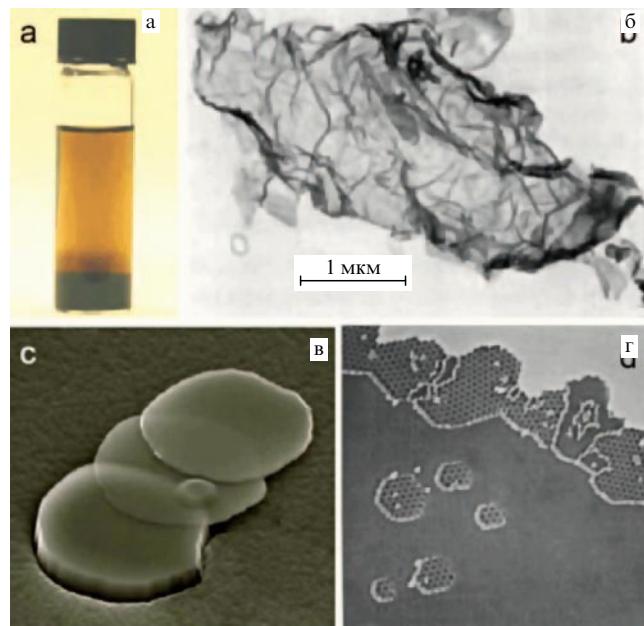
презентации моих выступлений на конференциях, как только узнаю о важной в историческом плане статье. Лучшая возможность дополнить историческую часть — это добавить несколько новых ссылок. Более того, моё недавнее обращение к историческому контексту [39] выявило имена нескольких исследователей и, для完整性 картины, я хочу отдать должное как их ранним идеям, так и их вкладу в науку.

## 14. Воплощения графена

Возвращаясь назад в историю графена, надо бы, по-видимому, начать с опытов британского химика Бенджамина Броди (Benjamin Brodie) [40]. В 1859 г., подвергая графит действию сильных кислот, он получил то, что он назвал "углеродной кислотой" (рис. 3а). Броди верил, что он открыл "графон", новую форму углерода с молекулярным весом 33. Сегодня мы знаем, что он наблюдал суспензию крошечных кристалликов оксидов графена, т.е. графеновые листы, плотно покрытые молекулами гидроксильной и эпоксидной групп [41]. В течение следующего столетия было всего несколько работ, описывающих слоистую структуру оксида графита, но следующим ключевым шагом в истории графена было доказательство того, что эта "углеродная кислота" состоит из плавающих атомных плоскостей. В 1948 г. Дж. Руесс (G. Ruess) и Ф. Фогт (F. Vogt) применили просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) и, после испарения капельки суспензии оксида графена на сетке ПЭМ, они обнаружили чешуйки с множеством складок толщиной в несколько нанометров [42]. Эти исследования продолжила группа Ульриха Хоффмана (Ulrich Hofmann). В 1962 г. он и Ханс-Питер Бём (Hanns-Peter Boehm) занимались поиском фрагментов восстановленного оксида графита, настолько тонких, насколько это возможно, и определили, что некоторые из них являются монослойными [43] (рис. 3б).

До 2009–2010 гг. это примечательное наблюдение не привлекало особого внимания. Я должен заметить, что результаты 1962 г. основывались на относительном ПЭМ-контрасте — подход, как мы теперь понимаем, неприменимый, так как контраст сильно зависит от условий фокусировки [44]. Как и можно было ожидать, Рахулу Наиру (Rahul Nair) и мне не удалось отличить монослои от нескольких более толстых фрагментов с помощью только ПЭМ-контраста. Графеновые монослои были однозначно идентифицированы с помощью ПЭМ только спустя сорок лет после работы 1962 г. по количеству контрастных линий на стибах [45–47]. Тем не менее работа Бёма–Хоффмана, на мой взгляд, должна рассматриваться как первое наблюдение графена, так как монослои должны были присутствовать в осадке, а сама идея была правильной. Более того, именно Бём и его коллеги ввели термин "графен" в 1986 г., выведя его как комбинацию слова "графит" с суффиксом, указывающим на поликлические ароматические углеводороды [48].

Помимо ПЭМ, ещё одно важное направление в исследовании графена в период до 2004 г. — это его epitаксиальный рост. Сверхтонкие графитовые плёнки и иногда даже монослои выращивались на металлических подложках [49–53], на непроводящих карбидах [54–57] и на графите [35] (рис. 3г). Первые известные мне статьи восходят к 1970 г., когда Джон Грант (John Grant) сообщил о графитовых плёнках на Ru и Rh [49], а Блэкли



**Рис. 3.** (В цвете онлайн.) Предыстория графена. (а) Графен, по-видимому, наблюдал Броди 150 лет назад. Оксид графита на дне ёмкости рассматривается в воде, образуя жёлтую суспензию плавающих графеновых хлопьев. (б) ПЭМ-изображение сверхтонких графитовых хлопьев начала 1960-х гг. (печатается с разрешения авторов [43]). (в) Изображение тонких графитовых пластиночек в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), полученных путём отслоения (похожие изображения представлены в [60]). (г) СТМ графена, выращенного на Pt (печатается с разрешения авторов [53]). Размер изображения  $100 \times 100$  нм. Гексагональная сверхструктура имеет период  $\sim 22$  Å и возникает вследствие взаимодействия графена с металлической подложкой.

(Blakely) и др. — на Ni [50]. Эпитаксиальный рост на непроводящих подложках впервые продемонстрировали Ван Боммелль (van Bommel) и др. в 1975 г. [54], тогда как Чухэй Оshima (Chuhei Oshima) нашёл и другие карбиды, обеспечивающие рост графена (например TiC) [55]. Обычно выращенные плёнки анализировались методами физики поверхности, которые, как правило, включают в себя усреднение по значительной площади и мало говорят о гладкости плёнок и их качестве. Время от времени использовался СТМ для визуализации и локального анализа.

Более ранние попытки получить сверхтонкие плёнки графита путём микромеханического расслоения выглядят даже более значимо. Это уже похоже на то, что делали мы в 2003 г. В 1990 г. группа Генриха Курца (Heinrich Kurz) сообщила об "отслаивании оптически тонких слоёв прозрачной лентой" (читай, скотчем), которые потом использовались для изучения динамики носителей в графите [58]. В 1995 г. Томас Эббесен (Thomas Ebbesen) и Хидефуми Хиура (Hidefumi Hiura) визуализировали "оригами" толщиной в несколько нанометров с помощью атомно-силового микроскопа на поверхности ВОПГ [59]. Род Руфф (Rod Ruoff) также сфотографировал тонкие графитовые пластиночки в СЭМ [60] (рис. 3в). В 2003 г. о монослоях сообщил Ян Гань (Yang Gan), который использовал СТМ для их отслоения с поверхности ВОПГ [61].

Наконец, изучались и электрические свойства тонких графитовых плёнок. Между 1997 и 2000 гг. Йошико Охаси (Yoshiko Ohashi) преуспел в отслаивании кри-

сталлов вплоть до толщин в  $\sim 20$  нм, изучил их электрические свойства, включая осцилляции Шубникова – де Гааза, и, что примечательно, обнаружил эффект электрического поля — изменение электрического сопротивления составляло до 8 % [62, 63]. Группе Эббесена также удалось вырастить графитовые диски микронных размеров с толщиной в 60 атомных слоёв и измерить их электрические свойства [64].

Что касается теории, то я дам только короткий комментарий (более подробно см. [1, 65]). Теоретически графен (монослой графита) исследуется примерно с 1947 г., когда Фил Уоллас (Phil Wallace) впервые рассчитал его зонную структуру в качестве отправной точки для понимания электронных свойств объёмного графита [66]. Гордон Семенофф (Gordon Semenoff) и Дункан Халдейн (Duncan Haldane) нашли, что графен является замечательным твердотельным аналогом (2 + 1)-мерной квантовой электродинамики (КЭД) [67, 68], и с тех пор графен приобрёл статус забавной модели для анализа различных вопросов в КЭД (см., например, [69, 70]). Многие теории вполне подходили для экспериментальной проверки задолго до 2004 г., когда были изучены электронные свойства углеродных нанотрубок (свернутых в цилиндр листов графена). Большая и важная теоретическая работа по графену была проделана Тсунея Эндо (Tsuneaya Ando) и Милли Дрессельхаус (Millie Dresselhaus) с соавторами [71–73].

Для полноты истории графена надо отдать должное некоторым ранним идеям. Томас Эббесен (Thomas Ebbesen) и Хидефуми Хиура (Hidefumi Hiura) предвосхитили возможность созданияnanoэлектроники, основанной на графене в 1995 г. (в качестве примера они сослались на epitаксиальный рост графена на TiC) [59]. В патентной литературе рассуждения о "полевых транзисторах на основе пиролитического графита" возвращают нас в 1970 г. [74]. Кроме того, как меня проинформировали Род Руоф (Rod Ruoff) и Реджинальд Литтл (Reginald Little), в их статьях, вышедших до 2004 г., обсуждалась возможность и отмечалось намерение получить изолированные монослои [60, 75]. Наконец, слоистая структура графита была известна с первых дней появления рентгеновской кристаллографии, так что исследователи уже довольно давно точно знали, что графит есть колода из слабосвязанных графеновых плоскостей. Это свойство широко используется для создания интеркалированных графитовых соединений [23] и, конечно, для привычного рисования. И последнее. Сейчас мы знаем, что изолированные монослои можно обнаружить в любом росчерке карандаша, если внимательно искать их через оптический микроскоп [2]. Без преувеличения можно сказать, что на протяжении многих веков графен был перед нашими глазами и перед нашим носом, но никто не знал, что же это такое на самом деле.

## 15. Πλανήτη Γραφενός

Читатель может счесть, что мой обзор идей и истории публикаций неполон. Я, насколько смог, постарался не пропустить ничего из результатов до 2004 г., особенно экспериментальных. Все упомянутые исследования были ориентированы в правильном направлении, но не вызвали той степени удивления, которая была бы достаточна для того, чтобы возбудить "золотую графеновую лихорадку". Возможно, это потому, что все

предыдущие эксперименты имели одну общую черту — они носили характер наблюдений. Идентифицировались сверхтонкие графитовые плёнки, а иногда даже и монослои без каких-либо указаний на замечательные свойства графена. Цитированные выше немногочисленные эксперименты по измерению электрических и оптических свойств тонких плёнок графита не могут отразить той физики, с которой графен вышел на арену после 2004 г.

Наша статья в *Science* ясно обозначила переломный момент. Разумеется, в статье говорится об изолированных кристаллах графена, достаточно крупных для того, чтобы на них возможны были всякого рода измерения, помимо просто наблюдений в электронном или сканирующем микроскопе. Описанный метод выделения и идентификации графена настолько очевиден и доступен, что, возможно, даже школьник сможет это сделать. Это, конечно, важная часть дела, но если бы мы ограничились только наблюдениями, то наша работа просто добавила бы кое-что к предыдущим сведениям, имевшимся в литературе и, я думаю, ушла бы в забвение. Не наблюдения и не выделение графена, а его электронные свойства — вот что заставляет исследователей удивляться. Из наших измерений получены новости значительно более значимые, чем возможность применения скотча, что побудило многих исследователей присоединиться к "графеновой лихорадке".

В работе 2004 г. мы впервые сообщили об амбиполярном эффекте электрического поля, при котором сопротивление меняется в  $\sim 100$  раз. Это в тысячи раз больше, чем изменения в те несколько процентов, которые наблюдались ранее для любой металлической системы, что указывает на качественные различия. Чтобы оценить, насколько этот результат необычен, представьте себе нанометровую плёнку золота. Безразлично, что вы сделаете с этой плёнкой, но с точки зрения физики она останется нормальным металлом с соответствующими свойствами. Напротив, свойства графена можно изменить простым изменением напряжения на затворе. Графен можно перестраивать из состояния, близкого к нормальному металлу с концентрацией электронов  $\sim 10^{21}$  см $^{-3}$ , до металла с такой же концентрацией дырок, т.е. можно проделать весь путь, минуя "полупроводниковое" состояние с невысокой концентрацией носителей заряда.

Ещё более примечательно то, что наши графеновые образцы продемонстрировали изумительное электронное качество. Графен был совершенно не защищён от внешней среды, поскольку он был помещён на грубую (в микроскопическом смысле) подложку и с обеих сторон покрыт адсорбатами и полимерным осадком. Тем не менее электроны могли проходить субмикронные расстояния без рассеяния, "насмехаясь" над всем, что снаружи. Уникальность электронных свойств графена противоречит интуиции. Это также противоречит общепринятой точке зрения, что физика поверхности требует сверхвысокого вакуума и что даже при его наличии качество тонких плёнок непрерывно ухудшается по мере уменьшения их толщины. Оборачиваясь назад, можно сказать, что даже сейчас уникальность электронных свойств графена выглядит таинственно и фактически до сих пор в полной мере не раскрыта.

В физике полупроводников качество электронных свойств определяется подвижностью носителей заряда  $\mu$ . В нашей статье в *Science* для графена при комнатной

температуре приводится значение  $\mu \approx 10000 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  (по данным на 2010 г., значения  $\mu$  могут быть в 10 и 100 раз выше при комнатной и криогенных температурах соответственно [76, 77]). Для неподготовленного читателя 10000 может звучать просто как ещё одно число. Для пояснения его значимости представьте себе, что в 2004 г. мы изготавливали образцы из, например, восстановленного оксида графена, для которого, вследствие необратимо повреждённой кристаллической решётки этого материала,  $\mu \sim 1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  [78]. В нашей второй статье [79] мы сообщаем о 2D дихалькогенидах со столь же низкими  $\mu$ . С тех пор интереса к ним мало. Выявленный нами баллистический транспорт на субмикронные расстояния был достаточен для того, чтобы разжечь интерес к графену, и сделал возможным наблюдение многих квантовых эффектов, отмеченных как в 2004 г., так и позже. Всё это было бы невозможным, если бы графен обладал подвижностью  $\mu$  ниже примерно  $1000 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ .

Если бы не высокое качество структуры графена и его управляемость, то не было бы и новой физики, а следовательно, и графенового бума. В этом отношении история графена имеет что-то общее с историей изучения обращения планет вокруг Солнца. Древние греки наблюдали за ними и называли их скитающимися звёздами — *πλανήτης*. После того как была открыта физика этих скитаний, люди начали воспринимать планеты совсем по-другому, чем *πλανήτης*. Точно так же за последние шесть лет люди открыли, что такое графен на самом деле, и это полностью поменяло предыдущее восприятие. Наша работа в *Science* дала лишь некоторое первое представление о графене в его новом воплощении как о высококачественной 2D электронной системе.

## 16. Магия плоского углерода

Каково оно, это новое воплощение? Для меня 2004 г. был только точкой отсчёта, когда была только приподнята завеса с уникальных свойств графена. С тех пор мы обнаружили, что носители заряда в графене представляют собой безмассовые фермионы, описываемые не стандартным уравнением Шредингера, а уравнением типа уравнения Дирака [80]. В двухслойном графене электроны приобретают новый "наряд", становясь теперь массивными дираковскими фермионами [81]. Эти свойства раскрылись при обнаружении двух новых типов целочисленного квантового эффекта Холла, соответствующих двум типам дираковских фермионов [1, 65]. Мы также нашли, что графен остаётся металлическим в пределе отсутствия носителей заряда, даже тогда, когда в устройстве микронных размеров остаётся всего лишь несколько электронов [1, 77]. Наши эксперименты показали, что графен демонстрирует универсальную оптическую проводимость, равную  $\pi e^2 / 2h$ , так что его оптическая прозрачность в точности равна  $\pi\alpha$ , где  $\alpha$  — постоянная тонкой структуры [82]. Нами предложено использовать графеновые устройства для регистрации туннелирования Клейна [83] — эффекта, известного в квантовой электродинамике на протяжении многих десятилетий, но считавшегося ненаблюдаемым. Позже несколько групп продемонстрировали эффект экспериментально. Нам повезло, что мы оказались немного быстрее других в установлении этого факта, что двухслойный графен есть полупроводник с управляемой

запрещённой зоной [84] и что из графена можно точно вырезать нанометровые устройства [85]. Нами изготовлены самые чувствительные на сегодня сенсоры, способные детектировать отдельные молекулы [38]. Мы установили, что деформации в графене создают псевдомагнитные поля, изменяющие его электронные свойства [86], а позже рассмотрели возможность создания однородных псевдомагнитных полей и наблюдения квантового эффекта Холла без внешнего магнитного поля [87]. Через полгода сообщалось уже о псевдомагнитных полях, превышающих 400 Тл. Нам первым удалось сделать шаг в области химии графена путём экспериментального получения графана и стехиометрического фторграфена [88, 89]. Всё это не исчерпывает список удивительных явлений, которые я и мои коллеги нашли в графене, как, конечно, и многие другие исследователи, раскрыв его красивые черты, возвысившие графен до его сегодняшнего статуса — статуса объекта, от которого исходит магия.

## 17. Ода одному

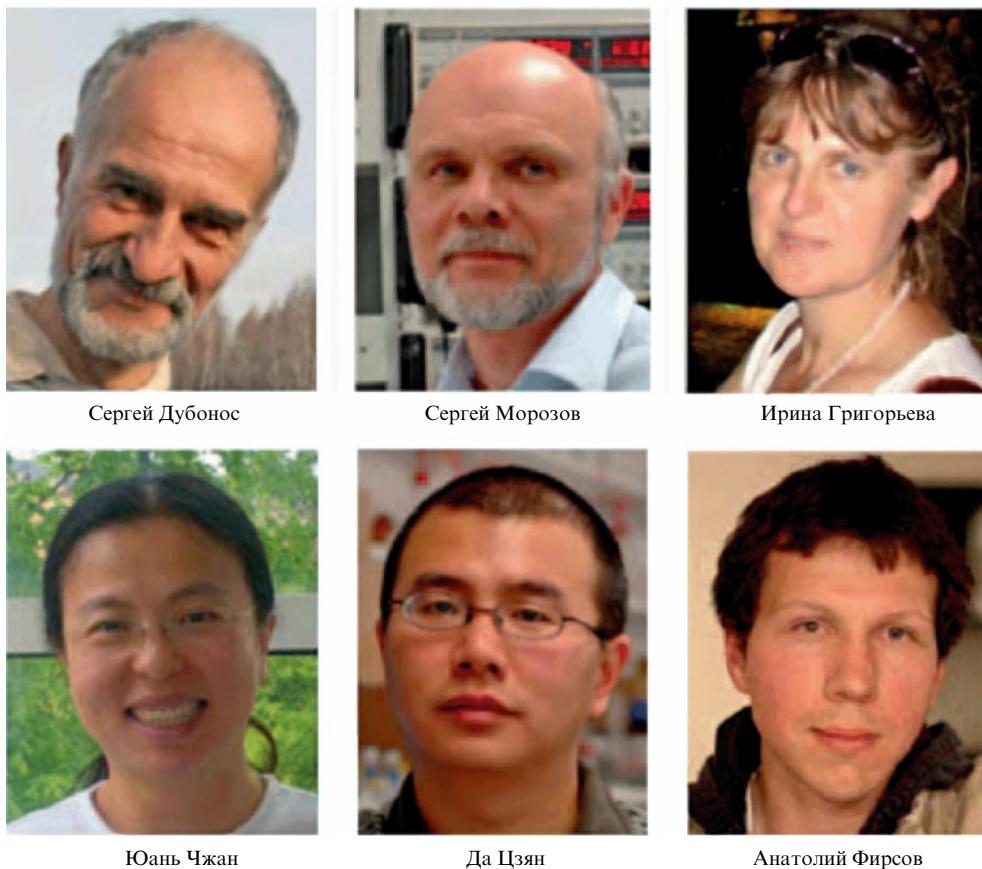
Прочитав об удивительных свойствах графена, читатель может подумать: а почему множество атомных слоёв, уложенных друг на друга, как в графите, не обнаруживает подобных качеств? Безусловно, любая производная графита имеет нечто общее со своим родителем, но в случае графена различия между родителем и потомками фундаментальны. Чтобы понять это, упростим задачу и сравним графен с двойным его слоем. Уже здесь проявляются кардинальные отличия.

Первое. Графен демонстрирует рекордную жёсткость и механическую прочность [90]. Что касается двух его слоёв, то это качество размывается вследствие того что они могут скользить друг относительно друга. Это приводит к принципиальному отличию, если, например, графен или более толстые пластиночки используются в композитных материалах.

Второе. Химия графена различна в зависимости от того, задействованы одна или две поверхности монослоя. Например, атомарный водород не может соединяться с графеном только с одной стороны, но образует стехиометрическое соединение (графан), если задействованы обе поверхности. Это делает графен гораздо более химически активным, чем его бислой.

Третье. Электрическое поле в графите экранируется на длинах порядка расстояния между слоями, т.е. экранирование проявляется уже на уровне двух слоёв. В многослойном графене электрическое поле может охватить не более двух приповерхностных атомных плоскостей, оставляя без своего влияния остальной объём. Это делает наивными попытки использования многослойных графитовых материалов в активной электронике.

Четвёртое. Носители заряда в монослое представляют собой безмассовые дираковские фермионы, тогда как в графеновом двойном слое они уже обладают массой. Это приводит к существенным различиям во множестве электронных свойств, включая осцилляции Шубникова — де-Гааза, квантовый эффект Холла, туннелирование Клейна и т.д. Известная апория (*Sorites paradox*) спрашивает о том моменте, когда куча песка уже перестаёт быть кучей по мере того как из неё извлекаются отдельные песчинки. Для графена даже бислой настолько отличается от монослоя, что два — это уже куча.



**Рис. 4.** Те, кто сделал возможной нашу первую статью по графену, но не получил премии.

## 18. Коллегам и друзьям

Наша работа в *Science* — коллективный труд, и я бы снова хотел, как от Кости, так и от себя, поблагодарить всех остальных участников. Сергей Морозов был и остаётся нашей "многофункциональной измерительной машиной", работающей  $24 \times 7$  часов в неделю, когда он находится в Манчестере. Его навыки по измерению электрических свойств несравнены, и я знаю, что любая полученная им кривая совершенно надёжна, и никогда не возникает вопросов, было ли то или это проверено и перепроверено. Да Цзян (Da Jiang) был с самого начала, и жаль, что я вынужден был отдалить его от проекта, так как это выходило за пределы возможностей одного молодого аспиранта. Сергей Дубонос и Юань Чжан (Yuan Zhang) изготовили все устройства, без которых наша работа была бы невозможной. Я очень сожалею, что наши жизненные пути потом разошлись и, особенно, что Сергей переключился с нанотехнологий на разведение коз. Также хочу отметить Анатолия Фирсова за помощь при изготовлении всей тех же устройств. Ирина Григорьева помогала со сканирующей электронной микроскопией и, что более важно, в написании статьи 2004 г.

Окончание этого этапа в моей жизни было только началом дальнейшей упорной работы, в которую было вовлечено много коллег. Наш быстрый прогресс был бы невозможен без Миши Кацнельсона, который обеспечил нам такую теоретическую поддержку, о которой экспериментаторы могут только мечтать. С 2006 г. мне посчастливилось сотрудничать с другими отличными

теоретиками, включая Антонио Кастро Нето (Antonio Castro Neto), Пако Гинеа (Paco Guinea), Нуно Переса (Nuno Peres), Володю Фалько (Volodya Fal'ko), Леонида Левитова (Leonid Levitov), Аллана Макдональда (Allan MacDonald), Диму Абанина (Dima Abanin), Тима Уилинга (Tim Wehling) и их коллег. В частности, я хочу с благодарностью отметить множество проясняющих дело дискуссий и дружеских подшучиваний за совместными обедами с Антонио и Пако. Что касается экспериментаторов, то список будет длиннее и включает в себя Филиппа Кима (Philip Kim), Эрни Хилла (Ernie Hill), Андрея Феррари (Andrea Ferrari), Еву Андрей (Eva Andrei), Алексея Кузьменко (Alexey Kuzmenko), Учи Бангерта (Uschi Bangert), Сашу Григоренко (Sasha Grigorenko), Ули Зейтлер (Uli Zeitler), Джанника Мейер (Jannik Meyer), Марека Потемски (Marek Potemskii) и многих других.

Особого упоминания заслуживает Филипп. В августе 2004 г., до того как появилась наша статья в *Science*, его группа отослала для публикации другую важную работу [91]. Там изучались электронные свойства сверхтонких графитовых пластинок (до  $\sim 35$  атомных слоёв). За исключением толщины образца, группа Филиппа следовала той же методологией, которая использовалась в нашей работе. О том, насколько близок он был к нашим работам, можно судить по такому факту, что после того как они стали использовать технику, основанную на скотче, Филипп уже в начале 2005 г. начал изучать монослои. Это позволило ему быстро нас догнать, и в середине 2005 г. обе наши группы независимо представили в печать статьи, которые появились в одном и том

же выпуске журнала *Nature* и описывали наиболее важные свойства дираковских фермионов в графене [80, 92]. Позже я имел удовольствие тесно сотрудничать с Филиппом в работе над двумя совместными статьями для *Science* и *Scientific American*. Лично для меня те, появившиеся бок о бок, статьи в *Nature*, оказались знаковыми. Люди из большого сообщества физиков, занимающихся полупроводниками, больше не распространяли молву о том, что "эти результаты так же трудно воспроизвести, как и результаты Гендрика Шона<sup>6</sup> (Hendrik Schön)", а друзья больше не останавливали меня в коридорах со словами: "Будь более осторожен — ты же знаешь...". Я многим обязан Филиппу за это, и многие люди слышали от меня слова, которые я говорил и до, и после присуждения Нобелевской премии, что для меня было бы честью разделить её с Филиппом.

И последнее, не менее важное. Я хочу выразить признательность многим моим замечательным коллегам, молодым и постарше: Питеру Блейку (Peter Blake), Рахулу Наиру (Rahul Nair), Роману Горбачёву (Roman Gorbachev), Леониду Пономаренко (Leonid Ponomarenko), Фреду Шедину (Fred Schedin), Даниелу Элиасу (Daniel Elias), Саше Майорову (Sasha Mayorov), Жуй Яну (Rui Yang), Василию Кравецу (Vasyl Kravets), Чженьхуа Ни (Zhenhua Ni), Венсай Женю (Wencai Ren), Рашиду Джалилю (Rashid Jalil), Иbstаму Риазу (Ibstam Riaz), Сурену Нойбеку (Soeren Neubeck), Тарику Мохиуддину (Tariq Mohiuddin) и Тому Буту (Tim Booth). Они были аспирантами и постдоками здесь, в Манчестере, за последние шесть лет, и по отношению к ним я, как всегда, избегаю феодального определения "мои".

Наконец, я благодарен Британскому фонду инженерных и физических исследований EPSRC за финансовую поддержку. Эта Нобелевская премия была бы совершенно невозможна без такой поддержки. Я также благодарен Королевскому обществу (Royal Society) и фонду Leverhulme Trust, содействие которых позволило мне уменьшить мою учебную нагрузку и сосредоточиться на проекте. Кроме того, я получал поддержку Управления военно-морских исследований (Office of Naval Research) и Управления научных исследований военно-воздушных сил (Air Force Office of Scientific Research), что позволило нам значительно ускорить работу. Хочу выразить благодарность Фонду Кёрбера за премию 2009 года. Я, однако, не могу сказать ничего хорошего о системе финансирования научных исследований Европейского союза (EU Framework programmes), которой, за исключением Европейского совета по исследованиям (European Research Council), могут быть довольны только еврофобы за дискредитацию самой идеи эффективно работающей Европы.

Перевёл с английского *M.X. Хоконов*

Консультант перевода *C.B. Морозов*

Авторизовали *A.K. Гейм и И.В. Григорьева*

## Список литературы

1. Geim A K, Novoselov K S *Nature Mater.* **6** 183 (2007)
2. Geim A K, Kim P *Sci. Am.* **298** (4) 90 (2008)
3. Geim A K *Science* **324** 1530 (2009)
4. Гейм А К *Письма в ЖЭТФ* **50** 359 (1989) [Geim A K *JETP Lett.* **50** 389 (1989)]
5. Bending S J, von Klitzing K, Ploog K *Phys. Rev. Lett.* **65** 1060 (1990)
6. Geim A K, Main P C, Beton P H, Streda P, Eaves L, Wilkinson C D W, Beaumont S P *Phys. Rev. Lett.* **67** 3014 (1991)
7. Geim A K, Main P C, Beton P H, Eaves L, Beaumont S P, Wilkinson C D W *Phys. Rev. Lett.* **69** 1248 (1992)
8. Geim A K, Dubonos S V, Lok J G S, Grigorieva I V, Maan J C, Hansen L T, Lindelof P E *Appl. Phys. Lett.* **71** 2379 (1997)
9. Grigorieva I V *Supercond. Sci. Technol.* **7** 161 (1994)
10. Baker J S, Judd S J *Water Res.* **30** 247 (1996)
11. Geim A *Phys. Today* **51** (9) 36 (1998)
12. Autumn K, Lang Y A, Hsieh S T, Zesch W, Chan W P, Kenny T W, Fearing R, Full R J *Nature* **405** 681 (2000)
13. Geim A K, Dubonos S V, Grigorieva I V, Novoselov K S, Zhukov A A, Shapoval S Yu *Nature Mater.* **2** 461 (2003)
14. Lamarche G, Lamarche F, Lamarche A-M *Europhys. Lett.* **53** 378 (2001)
15. Barbolina I I, Novoselov K S, Morozov S V, Dubonos S V, Missous M, Volkov A O, Christian D A, Grigorieva I V, Geim A K *Appl. Phys. Lett.* **88** 013901 (2006)
16. Cohen-Karni T, Qing Q, Li Q, Fang Y, Lieber C M *Nano Lett.* **10** 1098 (2010)
17. Mott N *A Life in Science* (London: Taylor & Francis, 1986)
18. Bose E *Phys. Z.* **7** 373 (1906)
19. Butenko A V, Shvarts Dm, Sandomirsky V, Schlesinger Y, Rosenbaum R J *Appl. Phys.* **88** 2634 (2000)
20. Petrushov V T, Antonov V N, Nilsson B *J. Phys. Condens. Matter* **3** 9705 (1991)
21. Glover R E (III), Sherrill M D *Phys. Rev. Lett.* **5** 248 (1960)
22. Ahn C H et al. *Rev. Mod. Phys.* **78** 1185 (2006)
23. Dresselhaus M S, Dresselhaus G *Adv. Phys.* **30** 139 (1981)
24. Kopelevich Y, Esquinazi P, Torres J H S, Moehlecke S J *Low Temp. Phys.* **119** 691 (2000)
25. Kempa H, Esquinazi P, Kopelevich Y *Phys. Rev. B* **65** 241101(R) (2002)
26. Novoselov K S, Geim A K, Dubonos S V, Hill E W, Grigorieva I V *Nature* **426** 812 (2003)
27. Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A *Science* **306** 666 (2004)
28. Venables J A, Spiller G D T, Hanbucken M *Rep. Prog. Phys.* **47** 399 (1984)
29. Evans J W, Thiel P A, Bartelt M C *Surf. Sci. Rep.* **61** 1 (2006)
30. Shenderova O A, Zhirnov V V, Brenner D W *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.* **27** 227 (2002)
31. Tománek D, Zhong W, Krastev E *Phys. Rev. B* **48** 15461 (1993)
32. Setton R *Carbon* **34** 69 (1996)
33. Braga S F, Coluci V R, Legoa S B, Giro R, Galvão D S, Baughman R H *Nano Lett.* **4** 881 (2004)
34. Simpson C D, Brand J D, Berresheim A J, Przybilla L, Räder H J, Müllen K *Chem. Eur. J.* **8** 1424 (2002)
35. Affoune A M, Prasad B L V, Sato H, Enoki T, Kaburagi Y, Hishiyama Y *Chem. Phys. Lett.* **348** 17 (2001)
36. Booth T J, Blake P, Nair R R, Jiang D, Hill E W, Bangert U, Bleloch A, Gass M, Novoselov K S, Katsnelson M I, Geim A K *Nano Lett.* **8** 2442 (2008)
37. Ryu S, Liu L, Berciaud S, Yu Y-J, Liu H, Kim P, Flynn G W, Brus L E *Nano Lett.* **10** 4944 (2010)
38. Schedin F, Geim A K, Morozov S V, Hill E W, Blake P, Katsnelson M I, Novoselov K S *Nature Mater.* **6** 652 (2007)
39. Geim A "Many pioneers in graphene discovery" *APS News* **19** (1) 4 (2010); <http://www.aps.org/publications/apsnews/201001/letters.cfm.html>
40. Brodie B C *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **149** 249 (1859)
41. Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, Ruoff R S *Chem. Soc. Rev.* **39** 228 (2010)
42. Ruess G, Vogt F *Monatshefte Chem.* **78** 222 (1948)

<sup>6</sup> Ошибочные работы Гендрика Шона вызвали в начале 2000 г. ставшую широко известной дискуссию о роли рецензентов и степени ответственности соавторов при опубликовании научных результатов. (Примеч. перев.)

43. Boehm H P, Clauss A, Fischer G O, Hofmann U *Z. Anorg. Allgemeine Chem.* **316** 119 (1962)
44. Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, Novoselov K S, Obergfell D, Roth S, Girit C, Zettl A *Solid State Commun.* **143** 101 (2007)
45. Shioyama H *J. Mater. Sci. Lett.* **20** 499 (2001)
46. Viculis L M, Mack J J, Kaner R B *Science* **299** 1361 (2003)
47. Horiuchi S, Gotou T, Fujiwara M, Asaka T, Yokosawa T, Matsui Y *Appl. Phys. Lett.* **84** 2403 (2004)
48. Boehm H P, Setton R, Stumpf E *Carbon* **24** 241 (1986)
49. Grant J T, Haas T W *Surf. Sci.* **21** 76 (1970)
50. Blakely J M, Kim J S, Potter H C *J. Appl. Phys.* **41** 2693 (1970)
51. Rosei R, De Crescenzi M, Sette F, Quaresima C, Savoia A, Perfetti P *Phys. Rev. B* **28** 1161 (1983)
52. McConville C F, Woodruff D P, Kevan S D, Weinert M, Davenport J W *Phys. Rev. B* **34** 2199 (1986)
53. Land T A, Michely T, Behm R J, Hemminger J C, Comsa G *Surf. Sci.* **264** 261 (1992)
54. van Bommel A J, Crombeen J E, van Tooren A *Surf. Sci.* **48** 463 (1975)
55. Nagashima A, Nuka K, Satoh K, Itoh H, Ichinokawa T, Oshima C, Otani S *Surf. Sci.* **287** 609 (1993)
56. Terai M, Hasegawa N, Okusawa M, Otani S, Oshima C *Appl. Surf. Sci.* **130–132** 876 (1998)
57. Forbeaux I, Thémlin J-M, Debever J-M *Phys. Rev. B* **58** 16396 (1998)
58. Seibert K, Cho G C, Kütt W, Kurz H, Reitze D H, Dadap J I, Ahn H, Downer M C, Malvezzi A M *Phys. Rev. B* **42** 2842 (1990)
59. Ebbesen T W, Hiura H *Adv. Mater.* **7** 582 (1995)
60. Lu X, Yu M, Huang H, Ruoff R S *Nanotechnology* **10** 269 (1999)
61. Gan Y, Chu W, Qiao L *Surf. Sci.* **539** 120 (2003)
62. Ohashi Y, Koizumi T, Yoshikawa T, Hironaka T, Shiiki K *TANSO* **180** 235 (1997)
63. Ohashi Y, Hironaka T, Kubo T, Shiiki K *TANSO* **195** 410 (2000)
64. Dujardin E, Thio T, Lezec H, Ebbesen T W *Appl. Phys. Lett.* **79** 2474 (2001)
65. Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K *Rev. Mod. Phys.* **81** 109 (2009)
66. Wallace P R *Phys. Rev.* **71** 622 (1947)
67. Semenoff G W *Phys. Rev. Lett.* **53** 2449 (1984)
68. Haldane F D M *Phys. Rev. Lett.* **61** 2015 (1988)
69. González J, Guinea F, Vozmediano M A H *Phys. Rev. B* **59** R2474 (1999)
70. Gorbar E V, Gusynin V P, Miransky V A, Shovkovy I A *Phys. Rev. B* **66** 045108 (2002)
71. Ando T, Nakanishi T, Saito R *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** 2857 (1998)
72. Zheng Y, Ando T *Phys. Rev. B* **65** 245420 (2002)
73. Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, Dresselhaus M S *Appl. Phys. Lett.* **60** 2204 (1992)
74. Teuschler H J "Method of producing isolated field effect transistors employing pyrolytic graphite", US Patent 3,522,649 (1970)
75. Little R B *J. Cluster Sci.* **14** 135 (2003)
76. Dean C R et al. *Nature Nanotechnol.* **5** 722 (2010)
77. Castro E V, Ochoa H, Katsnelson M I, Gorbachev R V, Elias D C, Novoselov K S, Geim A K, Guinea F *Phys. Rev. Lett.* **105** 266601 (2010)
78. Erickson K, Erni R, Lee Z, Alem N, Gannett W, Zettl A *Adv. Mat.* **22** 4467 (2010)
79. Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10451 (2005)
80. Novoselov K S, Geim A K, Morozov S M, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A *Nature* **438** 197 (2005)
81. Novoselov K S, McCann E, Morozov S V, Fal'ko V I, Katsnelson M I, Zeitler U, Jiang D, Schedin F, Geim A K *Nature Phys.* **2** 177 (2006)
82. Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M R, Geim A K *Science* **320** 1308 (2008)
83. Katsnelson M I, Novoselov K S, Geim A K *Nature Phys.* **2** 620 (2006)
84. Castro E V, Novoselov K S, Morozov S V, Peres N M R, Lopes dos Santos J M B, Nilsson J, Guinea F, Geim A K, Castro Neto A H *Phys. Rev. Lett.* **99** 216802 (2007)
85. Ponomarenko L A, Schedin F, Katsnelson M I, Yang R, Hill E W, Novoselov K S, Geim A K *Science* **320** 356 (2008)
86. Morozov S V, Novoselov K S, Katsnelson M I, Schedin F, Ponomarenko L A, Jiang D, Geim A K *Phys. Rev. Lett.* **97** 016801 (2006)
87. Guinea F, Katsnelson M I, Geim A K *Nature Phys.* **6** 30 (2010)
88. Elias D C et al. *Science* **323** 610 (2009)
89. Nair R R et al. *Small* **6** 2877 (2010)
90. Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J *Science* **321** 385 (2008)
91. Zhang Y, Small J P, Amori M E S, Kim P *Phys. Rev. Lett.* **94** 176803 (2005)
92. Zhang Y, Tan Y-W, Stormer H L, Kim P *Nature* **438** 201 (2005)