

Графен: материалы Флатландии

К.С. Новосёлов

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

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

DOI: 10.3367/UFNr.0181.201112f.1299

Содержание

1. Введение (1299).
 2. Графен и его необычные свойства (1299).
 3. Двумерные кристаллы (1300).
 - 3.1. Устойчивость двумерных кристаллов.
 - 3.2. Создание графена.
 - 3.3. Другие двумерные кристаллы.
 - 3.4. Обратное в пространство: гетероструктуры на основе двумерных материалов.
 4. Киральные квазичастицы и электронные свойства графена (1303).
 - 4.1. Линейная дисперсионная зависимость и киральность.
 - 4.2. Парадокс Клейна.
 - 4.3. Полуцелый квантовый эффект Холла.
 - 4.4. Влияние механических деформаций.
 - 4.5. Графеновая оптика.
 - 4.6. Двухслойный графен.
 5. Применения графена (1306).
 - 5.1. Графеновая подложка.
 - 5.2. Прозрачные проводящие покрытия.
 - 5.3. Графеновые транзисторы.
 - 5.4. Графеновые композитные материалы.
 - 5.5. Другие применения.
- Список литературы (1310).

Я называю наш мир Флатландией...

Э. Эбботт "Флатландия. Роман во многих измерениях"

1. Введение

Графен является двумерным объектом — почти как мир, описанный во *Флатландии* Эбботта. И так же, как "Флатландия" является "романом во многих измерениях", графен — гораздо большее, чем просто плоский кристалл. Он обладает множеством необычных свойств, часто уникальных и превосходящих свойства других материалов. В этой краткой лекции мне хотелось бы объяснить причины того, что я (как и многие другие) очарован этим материалом, и пригласить читателя разделить хотя бы часть того волнения, которое я испытал при его исследовании.

2. Графен и его необычные свойства

Графен — это двумерный кристалл, состоящий из атомов углерода, выстроенных в гексагональную решётку (рис. 1). Хотя отдельные попытки его изучения

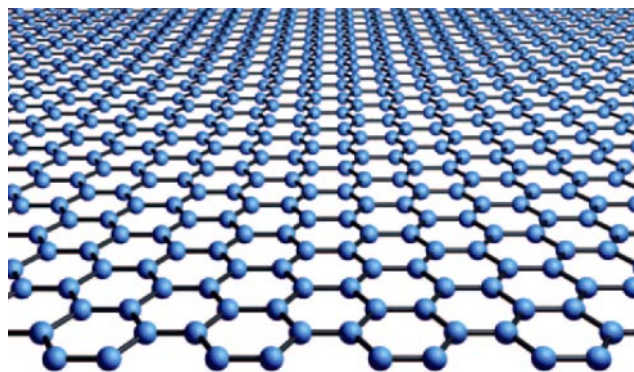


Рис. 1. Кристаллическая структура графена: атомы углерода, выстроенные в решётку "пчелиные соты".

прослеживаются до 1859 г. [1], активное и целенаправленное исследование этого материала началось всего лишь несколько лет назад, после того как был найден простой и эффективный способ изготовления относительно больших изолированных образцов графена [2, 3]. Первоначальный метод "клеейкой ленты" [2, 3] оказался настолько простым и эффективным, что исследования графена стали развиваться чрезвычайно быстро, и сейчас над разными его аспектами работают сотни лабораторий по всему миру. Метод клеейкой ленты, известный также как метод микромеханического расслоения, не требует больших инвестиций или сложного оборудования и поэтому не создаёт серьёзных препятствий для начала исследований, что сильно способствует расширению географии исследований графена.

Другая причина широкой популярности графена заключается в том, что он привлекает исследователей из множества различных областей. Это первый представитель двумерных атомных кристаллов, свойства которых в термодинамическом плане существенно отличаются от свойств трёхмерных объектов. Графен также является новой электронной системой с уникальными характеристиками [4]. Его можно рассматривать как гигантскую молекулу, пригодную для химической модификации [5, 6] и перспективную с точки зрения приложений [7, 8], простирающихся от электроники [7–9] до композитных материалов [8, 10, 11]. Все эти факторы позволяют

К.С. Новосёлов. School of Physics and Astronomy, The University of Manchester, Oxford Road, Manchester M13 9PL, United Kingdom

проводить действительно междисциплинарные исследования. Благодаря этим качествам за семь лет, последовавших за первым успешным изготовлением графена, мы накопили огромное множество результатов и испробовали широкий набор различных подходов к его изучению — в других областях науки на это обычно требуется несколько десятилетий.

Тем не менее наиболее притягательная черта графена — его уникальные свойства, каждое из которых превосходит аналогичные свойства материалов-конкурентов. Этот материал представляет собой первый известный нам истинно двумерный атомный кристалл [3]; самый тонкий из когда-либо полученных объектов; самый прочный материал [12]; носители заряда в нём являются безмассовыми дираковскими фермионами [7, 13, 14]; он исключительно хорошо проводит электрический ток [15] и тепло [16]; очень упругий; непроницаем для любых молекул [17] — и этот перечень всё расширяется. Даже простое перечисление превосходных качеств графена потребовало бы нескольких страниц, и каждый месяц в этот список добавляются новые пункты.

В одной лекции невозможно дать исчерпывающий обзор всех свойств графена. Поэтому я ограничусь тремя из них, дающими, на мой взгляд, наиболее полное представление об этом удивительном материале: 1) графен — это первый пример двумерных атомных кристаллов, 2) он демонстрирует уникальные электронные свойства благодаря носителям заряда, ведущим себя как безмассовые релятивистские частицы, и 3) он перспективен для множества приложений.

3. Двумерные кристаллы

3.1. Устойчивость двумерных кристаллов

Различие между двумерными и трёхмерными телами можно понять интуитивно: ограничьте размер или движение тела только его длиной и шириной и забудьте о его высоте (или уменьшите её до нуля), и вы получите "Флатландию". Последствия изъятия одного (или более) измерений из нашего трёхмерного мира часто очень серьёзны. Вот несколько примеров: в двумерном пространстве не существует узлов; вероятность достигнуть любой точки в d -мерном пространстве в процессе случайного блуждания в точности равна единице при $d = 1$ и $d = 2$, но меньше единицы при большей размерности [18]; задача об отталкивающихся бозонах в одномерном пространстве полностью эквивалентна задаче о фермионах, поскольку частицы не могут проникнуть одна сквозь другую и не могут поменяться местами [19, 20] (газ Тонкса – Жирардо и фермионизация бозонов в одномерной системе); в одномерных системах невозможно термодинамическое равновесие между разными фазами [21].

Многие необычные свойства, ожидаемые в двумерных системах, возникают из-за так называемых "логарифмических расходимостей", и самый известный пример этого — поправки к проводимости двумерной системы за счёт слабой локализации. В частности, в серии работ Пайерлса [22, 23], Ландау [21, 24], Мермина [25] и Вагнера [26] была показана невозможность упорядочения (кристаллографического или магнитного) на больших расстояниях в двумерной системе при любой конечной температуре. Неустойчивость двумерных кристаллов является простым следствием расходимостей на

малых волновых векторах k при интегрировании атомных смещений по всему k -пространству (в этом случае теория должна быть также дополнена учётом изгибных фононов, или смещений, перпендикулярных плоскости [27–29]).

Важно отметить, что такие неустойчивости являются проявлением тепловых флуктуаций и исчезают при $T = 0$. К тому же, строго говоря, при любой конечной температуре флуктуации расходятся только для бесконечно больших двумерных кристаллов ($k \rightarrow 0$); поскольку расходимость являются слабыми (логарифмическими), кристаллы ограниченных размеров могут подвергаться бесконечно малым флуктуациям — по крайней мере при низких температурах.

Эти флуктуации накладывают фундаментальное ограничение на изготовление и саму возможность существования кристаллов пониженной размерности. Выращивание или синтез кристаллов обычно требует повышенных температур, при которых устойчивыми в плоской форме могут быть только кристаллы ограниченных размеров, и, поскольку изгибная жёсткость таких кристаллов, как правило, мала, они обычно сминаются и сворачиваются, образуя трёхмерные структуры (что также помогает понизить энергию оборванных связей по краям). Как следствие, самая большая плоская молекула, полученная до сих пор, — это C_{222} [30], и создана она методом низкотемпературной (при комнатной температуре) циклодегидрогенизации исходной трёхмерной молекулы.

Один из возможных способов обойти проблему неустойчивости двумерного кристалла — это синтез его как части трёхмерной структуры и последующее извлечение двумерной части при низкой температуре (фактически, это основа всех способов получения графена, разработанных по настоящее время) [7]. Флуктуации, которые могли бы расходиться при высоких температурах, подавляются во время синтеза за счёт взаимодействия с трёхмерной матрицей (подложкой), в то время как извлечение двумерных кристаллов может быть произведено при низких температурах, когда флуктуации малы.

3.2. Создание графена

Простейшая реализация этого метода в случае графитовых материалов состоит в расщеплении графита на отдельные плоскости. Графит — слоистый материал, он может рассматриваться как стопка отдельных слоёв графена. Выращивание высококачественного графита обычно требует температур выше 3000 К, в то время как расщепление может проводиться при комнатной температуре — на порядок ниже температуры выращивания. В самом деле, многие из нас выполняли эту процедуру множество раз, используя карандаш, так как рисование карандашом основано на расщеплении графита (хотя и не до однослойных чешуек, которые были бы почти невидимы невооружённым глазом).

Несколько исследовательских групп [31–37] использовали методы расщепления графена, слегка более "продвинутые" по сравнению с рисованием карандашом, и получали тонкие графитовые плёнки. Но плёнки даже в 20 атомных слоёв ведут себя, в общем, так же, как объёмный графит, поэтому настоящий прорыв возник только тогда, когда были получены однослойные плёнки графена, достаточно большие для изучения традицион-

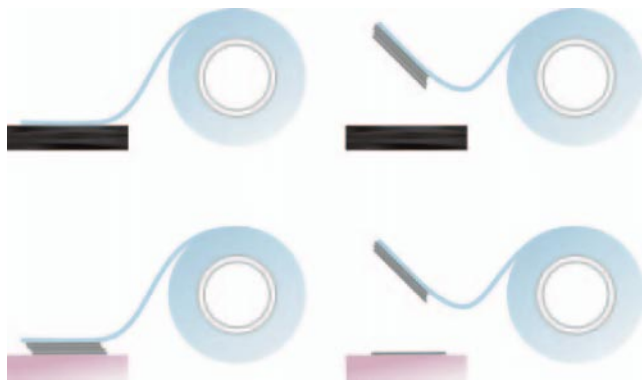


Рис. 2. Метод микромеханического расслоения (или метод клейкой ленты) для изготовления графена. Верхний ряд: клейкая лента используется, чтобы отщепить несколько верхних слоёв графита от объёмного кристалла. Внизу слева: лента с чешуйками графита затем прижимается к выбранной подложке. Внизу справа: некоторые чешуйки остаются на подложке даже после удаления ленты.

ными методами [2, 3]. Используемая при этом технология известна как микромеханическое расслоение или метод клейкой ленты (рис. 2). Верхний слой высококачественного графита снимается при помощи фрагмента клейкой ленты, которая — вместе с кристалликами графита — прижимается затем к выбранной подложке. Если сцепление нижнего слоя графена с подложкой превышает сцепление слоёв графена между собой, то слой графена может переместиться на поверхность подложки. В результате при помощи такой удивительно простой процедуры мы получаем кристаллики графена очень высокого качества. В принципе, этот метод работает практически с любой поверхностью, демонстрирующей достаточно хорошее сцепление с графеном.

Однако, главным образом в первых экспериментах, полезный выход этого процесса был чрезвычайно низок и, для того чтобы найти чешуйку графена микронного размера, приходилось обследовать большие площади поверхности (рис. 3)¹. Очевидно, такой поиск при помощи традиционных методов микроскопии, таких как атомная силовая или сканирующая электронная микроскопия, является почти неосуществимой задачей; на практике эта задача по силам только оптической микроскопии, основывающейся на высокой чувствительности, быстродействии и производительности человеческих глаз и мозга. Поэтому весьма приятным сюрпризом оказалось то, что монослои графита на некоторых подложках (например Si/SiO₂ со слоем SiO₂ толщиной 300 нм) могут обеспечивать оптический контраст вплоть до 15 % для некоторых длин волн падающего света. Это явление, хорошо понятное сейчас [38, 39], позволило большинству экспериментаторов, в течение нескольких лет занимающихся изготовлением графена методом микромеханического расслоения, остановить свой выбор на подложке Si/SiO₂ со слоем оксида толщиной 100 либо 300 нм.

Похожие способы (выращивание графена как части трёхмерной системы при высокой температуре с последующим извлечением двумерной части при низкой

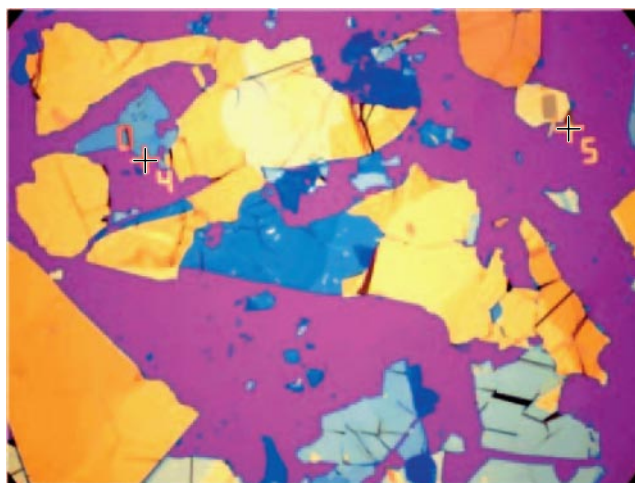


Рис. 3. (В цвете онлайн.) Тонкие графитовые чешуйки на поверхности пластины Si/SiO₂ (слой SiO₂ толщиной 300 нм фиолетового цвета). Разные цвета отвечают чешуйкам разной толщины, от ~ 100 нм (бледно-жёлтые) до нескольких нанометров (наиболее близкие к фиолетовому). Масштаб задан расстоянием между литографическими отметками (200 мкм).

температуре) были использованы в других методах изготовления графена. Возможно, самым близким к микромеханическому расслоению является метод химического расслоения, который может быть прослежен вплоть до оригинальной работы профессора Броди [1], обрабатывавшего графит кислотами и получившего "графон" (или оксид графена, каким мы знаем его сейчас). Оксид графена может рассматриваться как графит, интеркалированный кислородными и гидроксильными группами, которые превращают его в гидрофильный материал, легко рассыпающийся в воде. Этот метод даёт тонкие, иногда однослойные, чешуйки оксида [40–44], которые впоследствии могут быть восстановлены до высококачественного графена [5, 10, 45–47].

Можно представить даже более простой способ химического расслоения. Хотя графен гидрофобен, он легко образует суспензию в других, главным образом органических, растворителях [48, 49]. Повторяя процессы растворения и очистки (центрифугирования) несколько раз, можно получить долю графена в суспензии 50 % и более.

Существуют хорошо известные рецепты выращивания графена, пришедшие из науки о поверхностях. Давно известно, что каталитическое разложение углеводородов или осаждение углерода из раствора на поверхности металла с последующей графитизацией дают возможность получить слои графена высокого качества [50–57]. Похожим процессом является графитизация избыточных атомов углерода, образующихся после сублимации кремния с поверхности карбида кремния [58, 59]. Следует отметить, что во всех этих случаях графен также должен быть получен изначально как часть трёхмерной структуры, поскольку подложка помогает подавить расходящиеся флуктуации при высоких температурах.

3.3. Другие двумерные кристаллы

До сих пор мы говорили в основном о графене, но семейство двумерных материалов, разумеется, не огра-

¹ В электронной версии Нобелевской лекции рисунки даны в цветном изображении (см. сайт УФН www.ufn.ru).

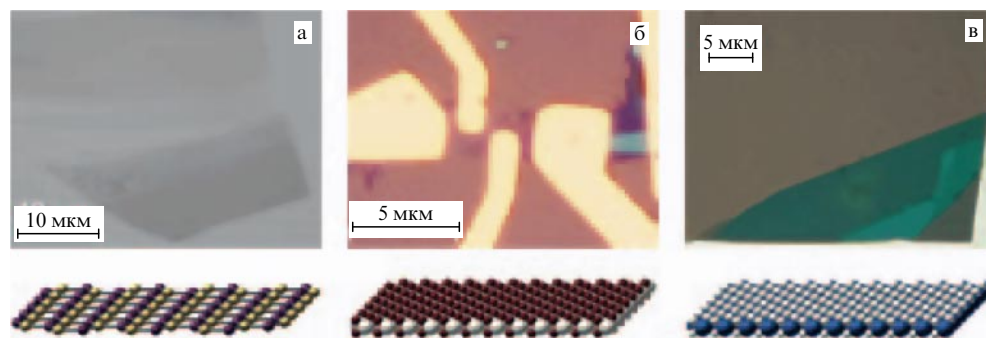


Рис. 4. (В цвете онлайн.) Оптические микрофотографии различных двумерных кристаллов (сверху) и их кристаллическая структура (снизу). (а) Чешуйки нитрида бора на поверхности окисленной пластины Si (290 нм SiO₂, снимок сделан с помощью узкополосного жёлтого светофильтра, $\lambda = 590$ нм). Центральный кристалл — однослойный. (б) Устройство, изготовленное из одно- и двухслойных кристаллов NbSe₂ на окисленной пластине Si (290 нм SiO₂). (в) Чешуйки MoS₂ на поверхности пластины окисленного Si (90 нм SiO₂). Фрагмент в правом нижнем углу — однослойный. Цветовые обозначения кристаллической структуры внизу: жёлтые сферы — бор, фиолетовые — азот; большие белые сферы — ниобий, красные — селен, синие — молибден, маленькие белые сферы — сера.

ничивается углеродными кристаллами, хотя при попытках синтеза других двумерных материалов возникают похожие проблемы. На ум сразу же приходят два способа получения других двумерных кристаллов.

Одна из возможностей — это применить к другим химическим соединениям те же приёмы, которые мы видели работающими в случае графена.

Микромеханическое или химическое расслоение может быть успешно использовано в случае других слоистых материалов (рис. 4), таких как Bi₂Sr₂CaCu₂O_x [3], NbSe₂ [3], BN [3], MoS₂ [3, 60], Bi₂Te₃ [61] и другие дихалькогениды, а эпитаксиальное выращивание было использовано для получения монослоёв нитрида бора [62, 63]. Как и в случае графена, кристаллическое совершенство полученных однослойных образцов оказалось очень высоким. Многие из этих двумерных материалов проводят ток и даже демонстрируют эффекты поля (изменение сопротивления при электростатическом допировании). Свойства полученных двумерных материалов могут сильно отличаться от свойств их трёхмерных прекурсоров (веществ-предшественников). К примеру, перекрытие валентной зоны и зоны проводимости в графене в точности равно нулю, но отлично от нуля в графите [2], а монослой дисульфида молибдена является прямозонным полупроводником, в то время как объёмный материал имеет непрямую щель [60].

Другой подход состоит в том, чтобы взять существующий двумерный материал и модифицировать его химически, получив новый материал. Например, графен может рассматриваться как гигантская молекула. В принципе, все атомы этой молекулы поддаются химическим реакциям (в противоположность трёхмерному случаю, где атомы из глубины кристалла не могут участвовать в реакциях).

Благодаря разносторонним свойствам атомов углерода графен является особенно хорошим кандидатом для такого рода модификаций. В зависимости от окружения, электронная конфигурация атома углерода (имеющего четыре электрона на внешней оболочке) может значительно изменяться, позволяя ему связываться с двумя, тремя или четырьмя другими атомами. Связь между атомами углерода исключительно сильная (все прочнейшие материалы на Земле основаны на углероде), в то время как связь углерода с атомами

других элементов хоть и стабильна, но может меняться в ходе химических реакций. Вот пример такого многообразия свойств: каждый из атомов углерода, составляющих димер, может присоединять к себе один, два или три атома водорода, образуя соответственно этин (также известный как ацетилен), этен (этилен) или этан. Каждое из этих соединений можно превратить в остальные добавлением или удалением водорода, приводя электронную конфигурацию атомов углерода к виду так называемой sp-, sp²- или sp³-гибридизации.

В графене атомы углерода sp²-гибридизованы, а это означает, что только три электрона образуют сильные σ -связи, а оставшийся электрон обобществляется, образуя так называемые π -связи. Таким образом, графен оказывается полуметаллом с нулевым перекрытием зон и очень хорошо проводит электрический ток (в отличие от алмаза, где каждый атом углерода находится в sp³-гибризованном состоянии и, таким образом, имеет четырёх соседей. В этом случае все четыре электрона из внешней оболочки вовлечены в формирование σ -связей, в результате чего в зонной структуре возникает огромная щель, делающая алмаз изолятором). Поэтому разносторонность атомов углерода подаёт нам идею создания новых двумерных кристаллов: к атомам углерода можно присоединить что-либо, получая новый материал с другим химическим составом и интересными свойствами.

К графену может быть присоединено множество различных веществ. Однако до настоящего времени были предсказаны и получены только две кристаллически упорядоченные химические модификации графена: графан (с одним атомом водорода, присоединённым к каждому атому углерода) [64, 65] и фторграфен (рис. 5) [66–69]. Обе производные являются изоляторами (с широкой запрещённой зоной) очень хорошего кристаллического качества и очень устойчивы при комнатной температуре (хотя следует упомянуть, что в целом фторграфен демонстрирует большую стабильность, вероятно, из-за большей прочности связи C–F по сравнению с C–H). Графан и фторграфен открывают возможности химических модификаций графена и создания новых двумерных атомных кристаллов с заданными свойствами. Было бы интересно увидеть другие производные, которые, возможно, заполняют зазор между

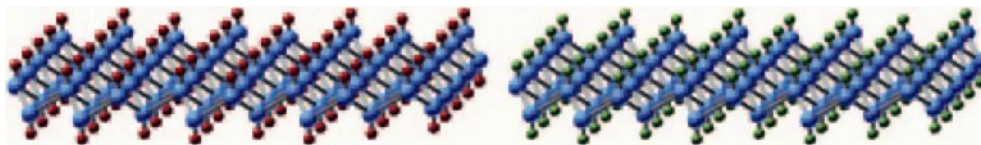


Рис. 5. (В цвете онлайн.) Химически модифицированный графен. К графеновой основе можно добавлять атомы разных видов (например водород или фтор). Атомы углерода представлены синими сферами.

графеном и графаном в плане электропроводности (ширины запрещённой зоны).

Теперь ясно, что значение графена состоит не только в том, что он обладает уникальными свойствами, но и в том, что он подготовил почву для получения и синтеза многих других двумерных материалов и стимулировал к ним интерес. Сейчас мы можем говорить о целом новом классе материалов — двумерных атомных кристаллах — и уже видим их представителей с очень разнообразными свойствами (от изоляторов с большой щелью до самых лучших проводников, от чрезвычайно прочных до мягких или хрупких и от химически активных до крайне инертных). Более того, многие свойства этих двумерных материалов сильно отличаются от свойств их трёхмерных прекурсоров. Таким образом, даже по истечении семи лет напряжённых исследований графен до сих пор регулярно преподносит сюрпризы, и можно ожидать огромного наплыва захватывающе интересных результатов в области двумерных атомных кристаллов.

3.4. Обратное в пространство: гетероструктуры на основе двумерных материалов

Как отмечалось выше, свойства двумерных кристаллов сильно отличаются от свойств их трёхмерных прекурсоров. Даже двухслойный графен [70, 71] (два слоя графена, положенные один на другой посредством специальной, так называемой берналовской, или $A-B$ укладки) поразительно отличается от однослойного графена. Последний является полуметаллом с нулевым перекрытием и линейной дисперсионной зависимостью, в то время как в двухслойном графене зоны параболические, причём в случае нарушения симметрии между двумя слоями (например, с помощью приложенного между слоями внешнего электрического поля) в спектре открывается щель [72–75]. Тем не менее свойства многослойных материалов определяются не только количеством слоёв [2, 76], но и тем, как именно эти слои сложены. К примеру, в случае графита можно рассмотреть берналовскую, ромбоэдрическую, гексагональную или турбостратиче-

скую укладки, а в двухслойном графене малый поворот между отдельными слоями приводит к появлению сингулярностей Ван Хофа при низких энергиях [77–80].

Поскольку двумерными кристаллами легко манипулировать, мы можем создавать также стопки этих кристаллов в соответствии с нашими требованиями. Здесь можно говорить не только о стопках одинаковых материалов: мы можем объединять в одну стопку несколько различных двумерных кристаллов. В один нужный нам слоистый материал мы можем скомпоновать изолирующие, проводящие и, вероятно, сверхпроводящие и магнитные слои, причём свойства таких гетероструктур будут зависимыми от порядка укладки и легко регулируемы.

Таким образом, нам открывается совершенно новый мир "материалов по заказу". Поскольку набор исходных двумерных кристаллов очень широк, свойства таких гетероструктур могут покрыть гигантский диапазон параметров, совмещая в себе характеристики, об объединении которых в одном материале мы раньше не смели даже думать.

Первые члены этого огромного семейства уже есть. Складывая (поочерёдно) монослои изолирующего нитрида бора и графена, можно получить слабо связанные слои графена, взаимодействие между которыми будет зависеть от количества слоёв нитрида бора между плоскостями графена (рис. 6). Взаимодействие между слоями графена варьируется от туннелирования (при одном или двух слоях нитрида бора в промежутках) до чисто кулоновского (при более широких промежутках).

4. Киральные квазичастицы и электронные свойства графена

4.1. Линейная дисперсионная зависимость и киральность

Электронные свойства — вот что действительно делает графен особенным. Графен — полуметалл с нулевым

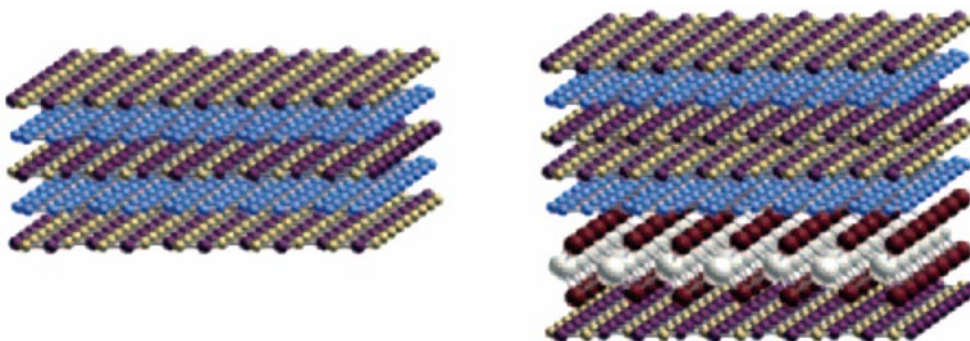


Рис. 6. (В цвете онлайн.) Гетероструктуры на основе двумерных материалов. Синие сферы — атомы углерода, жёлтые — бор, фиолетовые — азот, белые — ниобий, красные — селен.

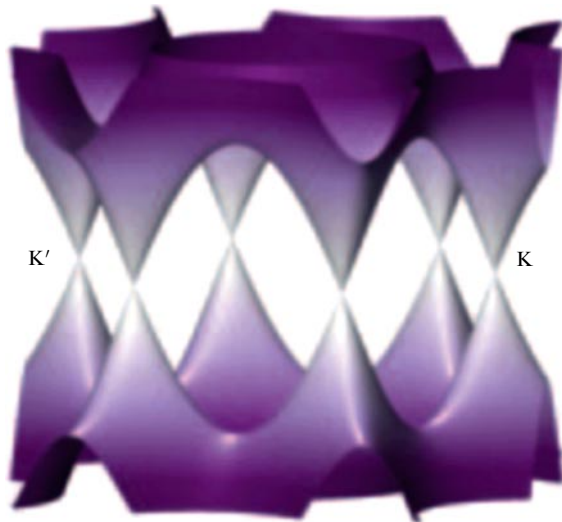


Рис. 7. Низкоэнергетическая зонная структура графена.

перекрыванием зон, валентная зона и зона проводимости которого касаются в двух точках (K и K') зоны Бриллюэна [81–83] (рис. 7). Подобная электронная структура является следствием гексагональной симметрии решётки графена (не относящейся к решёткам Браве): она содержит два атома в каждой элементарной ячейке и может рассматриваться как две взаимопроникающие треугольные решётки. Орбитали p_z атомов углерода гибридизуются, формируя зоны π и π^* , пересечение которых в точках K и K' формирует бесщелевой спектр с линейной дисперсией. Итак, отсутствие щели между валентной зоной и зоной проводимости графена очень устойчиво и является следствием симметрии между подрешётками [83] (в нитриде бора симметрия между подрешётками нарушена — одна из них состоит из азота, другая — из бора, поэтому в спектре открывается огромная щель [84]).

Линейная дисперсия уже сама по себе делает графен особенным, однако этим дело не ограничивается. Состояния в валентной зоне и зоне проводимости описываются, по сути, одной и той же спиновой волновой функцией, поэтому электроны и дырки связаны зарядовым сопряжением. Эта связь подразумевает, что квазичастицы в графене обладают киральной симметрией, подобной симметрии, существующей между частицами и античастицами в квантовой электродинамике (КЭД). Такая аналогия между релятивистскими частицами и квазичастицами в графене крайне полезна и приводит к интересным интерпретациям многих явлений, наблюдаемых в экспериментах [85].

4.2. Парадокс Клейна

Наверное, самый удивительный результат киральной симметрии квазичастиц — это предсказание [86] и наблюдение [87, 88] парадокса Клейна в графене (естественным объектом для его исследования являются p – n переходы [89]). Парадокс [90, 91] связан с увеличением вероятности туннелирования релятивистской частицы, приближающейся к единице, когда высота барьера превышает $2m_0c^2$ (здесь m_0 — масса покоя частицы, c — скорость света), и в точности равной единице для безмассовых частиц. Это можно рассматривать как следствие подавления рассеяния назад (безмассовые

релятивистские частицы, как и фотоны, всегда движутся с постоянной скоростью — скоростью света, в то время как рассеяние назад требует обращения скорости в нуль в точке поворота) или же как рождение и аннигиляцию пар частица–античастица в областях сильного электрического поля за счёт механизма Швингера [92].

Парадокс Клейна для киральных квазичастиц в графене приводит к превращению электрона внутри потенциального барьера в дырку и к равной единице вероятности туннелирования через такой барьер, по крайней мере, при нормальном падении [86, 89, 93, 94]. Это, в свою очередь, ведёт к отсутствию локализации [95, 96] и конечной минимальной удельной проводимости [7] даже в графене с умеренным беспорядком, который в пределе формально нулевой концентрации носителей заряда разбивается на электронно-дырочные лужи [97]. Отсутствие рассеяния назад, ведущее к парадоксу Клейна, также обеспечивает положительный знак квантовых (интерференционных) поправок к проводимости (как минимум, в пренебрежении междолинным рассеянием и эффектом треугольного искажения) [4, 98], приводящих к слабой антилокализации, которая действительно наблюдалась в экспериментах [99, 100].

4.3. Полуцелый квантовый эффект Холла

Симметрия по отношению к зарядовому сопряжению между электронами и дырками гарантирует также, что в точности при $E = 0$ всегда будет существовать энергетический уровень. В магнитном поле эта симметрия приводит к последовательности уровней Ландау вида $E_n = \pm[2e\hbar v^2 B(n + 1/2 \pm 1/2)]^{1/2}$ (здесь e — заряд электрона, \hbar — постоянная Планка, B — магнитное поле, v — скорость Ферми, $n = 0, 1, 2, \dots$), весьма отличающейся от таковой для нормальных массивных частиц. Член $\pm 1/2$ связан с киральностью квазичастиц и обеспечивает существование двух энергетических уровней (электронного и дырочного) в точности при нулевой энергии, каждый из которых имеет вдвое меньшее вырождение, чем все остальные уровни Ландау [101–107].

В экспериментах такая цепочка уровней Ландау обнаруживается в наблюдении "полуцелого" квантового эффекта Холла [13, 14] (рис. 8). Вдвое меньшая степень вырождения нулевого уровня Ландау проявляется в виде плато в холловской удельной проводимости на значениях $\pm 1/2(4e^2/h)$ при факторах заполнения ± 2 . Кроме того, из-за линейной дисперсионной зависимости и относительно большой величины скорости Ферми ($v \approx 10^6$ м с⁻¹) расстояние между нулевым и первым уровнями Ландау необычайно велико (превышает комнатную температуру даже в умеренном магнитном поле 1 Тл). В сочетании с малым уширением нулевого уровня Ландау [108] это приводит к возможности наблюдения квантового эффекта Холла даже при комнатных температурах [109]. Это весьма захватывающая новость для людей, работающих в области метрологии, поскольку появляется возможность сильно упростить реализацию квантового стандарта сопротивления (не требующую теперь сверхнизких температур), и такая идея была недавно подкреплена несколькими экспериментами [110, 111].

4.4. Влияние механических деформаций

Важно помнить, что графен — не просто ещё одна двумерная электронная система, подобная электронам в канале кремниевого полевого МОП-транзистора или в

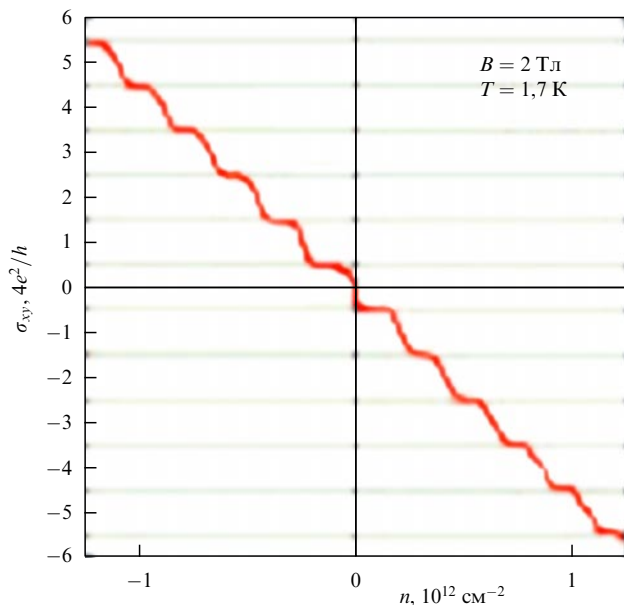


Рис. 8. Холловская удельная проводимость как функция концентрации носителей.

двумерных квантовых ямах на основе гетероструктур GaAs/AlGaAs. Графен — настоящий двумерный атомный кристалл, имеющий все свойства двумерной электронной системы. Этот, по сути, самый тонкий материал из всех возможных может с лёгкостью механически деформироваться и растягиваться [12, 17, 112–116], сжиматься [117], сворачиваться [80, 118], покрываться рябью [119] и даже разрываться на куски [120]. Разумеется, любое из этих механических воздействий приводит к сильным изменениям электронной структуры [121–123].

Например, можно показать, что натяжение эквивалентно появлению локального магнитного поля (направленного в противоположные стороны для квазичастиц из долин K и K' , что сохраняет симметрию по отношению к обращению времени); в частности, этот сценарий использовался для объяснения подавления слабой локализации [99, 124] и дополнительного уширения всех уровней Ландау, за исключением нулевого [108]. В принципе, можно представить конструирование распределений натяжения специальной геометрии, при которых электронная структура будет изменяться так, как будто к определённой области образца приложено постоянное магнитное поле [125, 126]. Поскольку графен механически прочен и очень эластичен [12], прикладываемые натяжения (и соответственно псевдомгнитные поля, которые при этом возникнут) могут быть чрезвычайно сильными и приводящими к открытию заметных щелей в электронном спектре [127]. Это позволяет нам говорить о совершенно новом и полностью не исследованном направлении в электронике: деформационной инженерии электронной структуры [123] и валлейтронике² [128–130].

² Валлейтроника (*англ.* valleytronics) — новая перспективная альтернатива электронике, в которой, как планируется, информация будет переноситься не электрическим током (как в обычной электронике), а переносом "поляризации" электронного газа по долинам K и K' . Аналогично, в спинтронике информация переносится спиновыми токами, представляющими собой движение спиновой плотности электронного газа. (Примеч. перев.)

4.5. Графеновая оптика

Можно ли ждать чего-то интересного от оптических свойств графена? Несмотря на одноатомную толщину, графен поглощает довольно большую долю света, что весьма парадоксально. В инфракрасном пределе коэффициент поглощения в точности равен $\pi\alpha \approx 2,3\%$ (где $\alpha = e^2/\hbar c$ — постоянная тонкой структуры), а поправки к этому значению в видимой области спектра составляют менее 3% [131–134]. Такой заметный коэффициент поглощения даёт возможность видеть графен без использования микроскопа; получается, что наиболее фундаментальную константу нашей Вселенной можно наблюдать буквально невооружённым глазом. При более высоких частотах поглощение усиливается, достигая 10% из-за наличия сингулярностей Ван Хофа на краях зоны [135, 136].

Регулируя концентрацию носителей заряда, можно сдвигать положение уровня Ферми и изменять оптическое поглощение графена за счёт действия принципа Паули [133]. Так как плотность состояний в графене относительно невелика (по крайней мере вблизи дираковской точки), то даже электростатического допирования может оказаться достаточно, чтобы сдвинуть уровень Ферми вплоть до нескольких сотен мэВ [137]; поэтому блокирование за счёт принципа Паули происходит в видимой области спектра. Осуществляя такое сильное допирование в последовательности из нескольких десятков слоёв графена, можно было бы в значительной степени регулировать прохождение света через такие структуры — а это было бы перспективно для создания новых устройств фотоники.

4.6. Двухслойный графен

Хотя для получения двухслойного графена нужно добавить всего лишь один слой графена поверх существующего, свойства получившейся системы не просто повторяют удвоенные свойства однослойного кристалла; это один из случаев, когда "один плюс один — больше, чем два". Двухслойный графен существенно отличается от однослойного, иногда показывая даже более богатые свойства, и полностью заслуживает того, чтобы его называли самостоятельным материалом.

Два слоя графена, сложенные вместе, не стремятся лечь в точности один над другим так, чтобы каждый атом имел партнёра в соседнем слое (в отличие от нитрида бора, с которым именно это и происходит). Вместо этого двухслойный графен в основном [78] оказывается в состоянии с так называемой $A-B$, или берналовской, укладкой [138] (названной в честь известного английского учёного Джона Десмонда Бернала, одного из основателей рентгеновской кристаллографии, определившего структуру графита в 1924 г.). При таком размещении только половина атомов углерода имеет соседей в другом слое, а другая половина не имеет (и проецируется прямо в центры шестиугольников) (рис. 9). Квантовые перескоки электронов между взаимодействующими атомами разных слоёв (интегралы перескока, обычно обозначаемые как γ_1 , составляют около 300 мэВ) формируют пару высокоэнергетических электронных подзон [70, 71, 139]. Их отклонение от нулевой энергии (положения уровня Ферми в недопированном двухслойном графене) в точности равно γ_1 , поэтому эти подзоны не дают вклада в электронный транспорт до тех пор, пока не достигаются очень высокие уровни допиро-

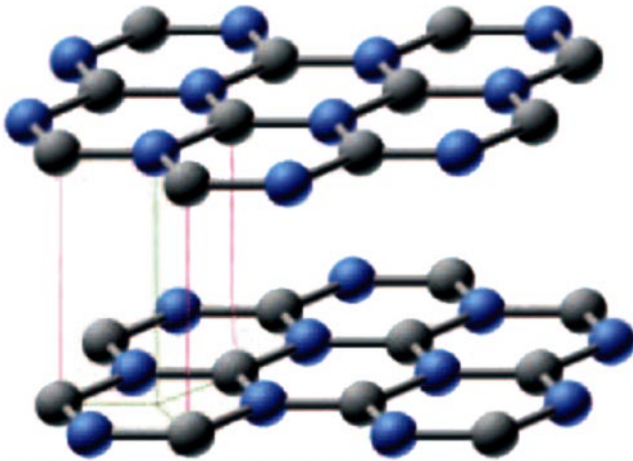


Рис. 9. Кристаллическая структура двухслойного графена.



Рис. 10. Зонная структура двухслойного графена в окрестности точки К.

вания (хотя в оптических экспериментах эти подзоны легко наблюдаются [140, 141]) (рис. 10).

Невзаимодействующие атомы разных слоёв дают начало низкоэнергетическим зонам, всё ещё пересекающимся при нулевой энергии (как и в однослойном графене), но имеющих параболическую форму (см. рис. 10). Симметрия между слоями является здесь аналогом симметрии подрешёток в однослойном графене и обеспечивает киральную симметрию между электронами и дырками. Таким образом, мы получаем квазичастицы нового типа в графене — массивные киральные фермионы — не имеющие аналогов в КЭД [70, 71]. Подобно случаю однослойного графена, киральность проявляется в квантовом эффекте Холла необычного вида. В магнитном поле последовательность уров-

ней Ландау имеет вид $E_N = \pm \hbar \omega_c \sqrt{N(N-1)}$; здесь $\omega_c = eB/m^*$ — циклотронная частота, $m^* = \gamma_1/2v^2$ — циклотронная масса. Легко видеть, что при нулевой энергии существуют два уровня Ландау (с $N=0$ и $N=1$), которые снова приводят к необычной последовательности холловских плато и металлическому поведению в пределе нулевого фактора заполнения (как минимум, в пренебрежении многочастичными эффектами) [70, 71].

Как было сказано, киральная симметрия однослойного и двухслойного графена обеспечивается симметрией между подрешётками. В случае однослойного графена нарушить такую симметрию весьма трудно — для этого нужно аккуратно прикладывать какой-либо потенциал к атомам, принадлежащим только одной подрешётке, прикладывая в то же время к другой подрешётке другой потенциал, — но в двухслойном графене это сделать можно. Прикладывая затворное напряжение или химически допируя графен только с одной стороны, мы можем нарушить симметрию между слоями и, следовательно, между подрешётками (нарушив симметрию по отношению к пространственной инверсии). Это приводит к снятию киральной симметрии и открытию щели в спектре. Оба способа реализованы в экспериментах и дали замечательный результат: оказалось, что можно открыть щель до 0,5 эВ [72–74, 140–143]. Итак, двухслойный графен представляет собой редкий пример материала, в котором запрещённой зоной можно непосредственно управлять электрическим полем, приложенным поперёк слоёв (причем её ширина прямо пропорциональна величине поля).

По мере улучшения качества образцов двухслойного графена [144–146] мы обнаружим в нём ещё больше интересных явлений. В частности, ожидаются такие эффекты, как топологические переходы при низкой электронной плотности [146], экситонные эффекты [147] и топологические одномерные состояния [130].

5. Применения графена

Поклонники американского ситкома *Теория Большого взрыва* (блестяще снятого Чаком Лорри) могут вспомнить эпизод "Приближение Эйнштейна", в котором специалист по теории струн Шелдон Купер пытается решить "проблему графена": почему квазичастицы в графене ведут себя как безмассовые дираковские фермионы? (рис. 11). Как обычно, всё снято восхитительно, особенно блестящее гротескное изображение актёром Джимом Парсонсом тяжёлого, но увлекательного процесса поиска решения научной задачи. Наверное, это лучший эпизод с точки зрения физики (благодаря Чаку Лорри, сценаристам и научному консультанту Дэвиду Зальцбергу), так как научная проблема в нём является центром всей интриги, вместо того чтобы, как обычно, просто служить для соединения частей (ещё один пример, который я могу вспомнить, — это эпизод о статье про суперсолид). Хотелось бы думать, что причина этого — простая и привлекательная физика графена, сложная как Шелдон, красивая как Пенни, экзотическая как Радж, практичная как Леонард и назойливая как Говард. В день съёмки этого эпизода профессор Зальцберг написал в своем блоге: "...графен захватил воображение физиков своим потенциалом для приложений". Действительно, приложения для графена уже готовы.

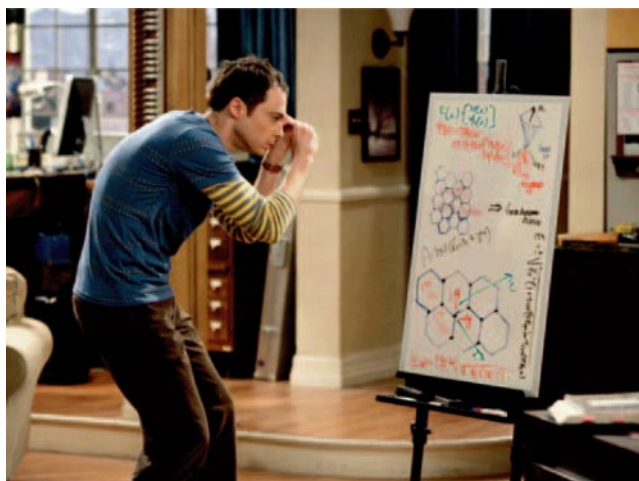


Рис. 11. Шелдон Купер (Джим Парсонс): "...или разделяя члены его формулы и изучая их по отдельности, или наблюдая за аллигатором, проглотившим его руку после того, как её отрезал Питер Пэн". Из *Теории Большого взрыва*, 3-я серия, 14-й эпизод, "Приближение Эйнштейна". Фотография: Sonja Flemming/CBS ©2010 CBS Broadcasting Inc.

Цель этой главы — не прорекламировать *Теорию Большого взрыва*, а показать характер применений, которых мы ждём от графена. Тот факт, что одно из первых практических применений графена появилось не в такой предсказуемой области, как транзисторы или фотоника, а в индустрии развлечений, указывает на его огромный потенциал и разносторонность. Действительно, в графене мы получаем уникальное сочетание свойств, которое нигде больше не встречается: проводимость и прозрачность, механическая прочность и эластичность. Графен может успешно заменить множество материалов в огромном числе существующих приложений, но мне хотелось бы видеть, чтобы дела двигались в другом направлении — чтобы уникальное сочетание свойств графена способствовало появлению принципиально новых приложений.

5.1. Графеновая подложка

Хотелось бы начать с рассказа об относительно простых графеновых устройствах для довольно узкой области: графеновые подложки для изучения биологических и других образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [148–150]. Они привлекательны по простой причине — графеновые мембраны уже имеются на рынке и продаются несколькими компаниями как в Европе, так и в США.

Графен — предельно тонкий, предельно проводящий, предельно механически прочный и кристаллографически упорядоченный материал, и использование его в качестве подложки для нанобъектов при наблюдении их с помощью ПЭМ было бы очень выгодным. Его механическая прочность обеспечивает достаточную жёсткость и простоту приготовления образцов, и, кроме того, он имеет очень высокий порог радиационных повреждений (порядка 80 кэВ). Высокая электропроводность снимает проблему накопления заряда на подложке. Имеющий толщину всего в один атом (и состоящий из очень лёгкого элемента), графен обеспечивает наивысшую возможную степень контрастности (более высокий кон-

траст можно получить, только подвесив образец). Наконец, за счёт хорошей кристаллографической упорядоченности графен образует мало дифракционных пятен, которые могут быть легко отфильтрованы, что даст изображение, совсем не искажённое наличием подложки. Хотя графен сам по себе хорошо совместим с биомолекулами, он также может быть функционализирован для достижения нужного поверхностного потенциала (например, его свойства можно изменить от гидрофобных до гидрофильных). Химические модификации графена уже хорошо разработаны, но в этой области всё ещё остаётся множество новых возможностей [5, 6].

Свободно висящие графеновые мембраны первоначально были сделаны из графена, полученного методом микромеханического расслоения [151, 152], и для своего изготовления требовали нескольких литографических процедур. С появлением графена, выращенного химическим газофазным осаждением (CVD) [153, 154], процедура сильно упростилась, открыв путь к изготовлению мембран в промышленных масштабах. Графен, выращенный эпитаксиально на поверхности металла (либо осаждением растворённого углерода при охлаждении, либо непосредственно каталитическим разложением углеводородов на горячей поверхности металла с последующей графитизацией), покрывается слоем полимера. Затем металлическая подложка удаляется травлением, а полимерная плёнка (с прикреплённым к ней графеном) может быть перемещена практически на любую поверхность. Например, её можно поместить на металлическую сетку с отверстиями размером в несколько микрометров, где, после удаления полимерной плёнки, образуется свободно висящая графеновая мембрана (рис. 12). Весь этот процесс хорошо воспроизводим и может дать в результате графеновые мембраны большой суммарной площади.

5.2. Прозрачные проводящие покрытия

Другая область, которая должна значительно выиграть от появления CVD-графена, — это изготовление прозрачных проводящих покрытий. Графен необычайно оптически активен [131–133, 135], и его монослой поглощает довольно большую долю падающего света (2,3%), но это, тем не менее, гораздо меньше, чем типичные коэффициенты поглощения, достижимые у материалов, традиционно используемых для прозрачных и проводящих покрытий [155]. В сочетании с низким электрическим сопротивлением, высокой химической стабильностью и механической прочностью такой коэффициент поглощения делает графен привлекательным материалом для оптоэлектронных устройств.

Прозрачные проводники являются существенной частью многих оптических устройств — от солнечных батарей до жидкокристаллических и сенсорных экранов. Для этих целей традиционно используют оксиды металлов или тонкие металлические плёнки [155]. Однако при существующих технологиях, которые зачастую сложны (например, тонкие металлические плёнки требуют антиотражательных покрытий) и дороги (часто используются редкие или благородные металлы), всегда вёлся поиск новых типов тонких проводящих плёнок. Более того, многие широко используемые оксиды металлов демонстрируют неоднородное поглощение в видимой области спектра и химически неустойчивы; например, известно,

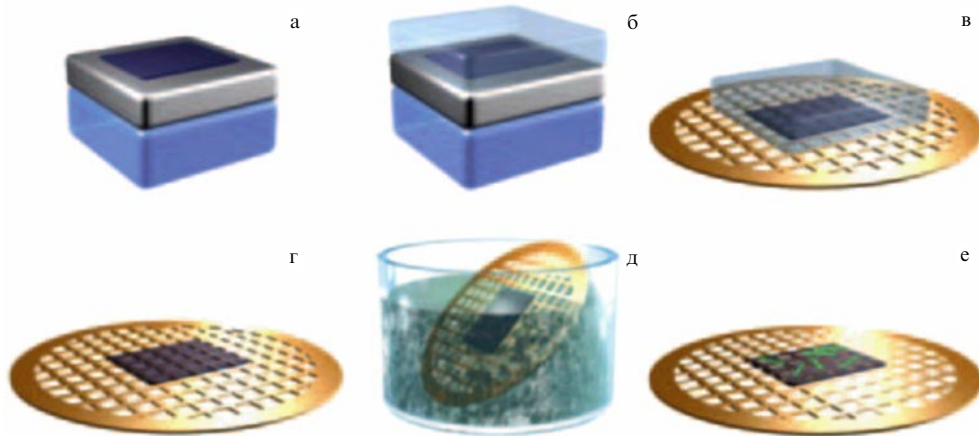


Рис. 12. Изготовление графеновых мембран для применения в качестве подложек в ПЭМ. Графен, выращенный на металле (а), покрывается слоем полимера (б). Слой металла вытравливается, и графен на полимере накладывается на стандартную ПЭМ-сетку (в). После удаления слоя полимера (г) графеновая мембрана может быть помещена в раствор биомолекул (д), которые адсорбируются на ней (е) и могут изучаться при помощи ПЭМ.

что часто применяемый оксид индия и олова (ИТО, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) внедряет ионы кислорода и олова в активные среды устройства.

У графена все эти недостатки отсутствуют. Кроме того, недавно было показано, что методом CVD могут быть выращены и помещены практически на любую поверхность слои графена огромной площади [115, 153, 154]. Уже созданы первые устройства-прототипы (солнечные батареи и жидкокристаллические дисплеи), в которых графен использован как прозрачное проводящее покрытие [48, 156].

5.3. Графеновые транзисторы

Даже самые первые полевые транзисторы на основе графена показали хорошие характеристики: будучи изготовленными довольно простыми методами в плохо контролируемых внешних условиях, они продемонстрировали весьма высокую подвижность квазичастиц (доходящую до $20000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [2, 3] (рис. 13). Хотя роль различных механизмов рассеяния всё ещё является предметом дискуссий [95, 107, 157–168], тщательное устранение кулоновских и резонансных рассеивателей, так же как и ряби на поверхности графена, позволило достигнуть подвижностей более $10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ при низких температурах [169] и в свободно висящих образцах [144, 145] и подало надежду на то, что при комнатных температурах могут быть достигнуты значения около $10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [170].

Такие характеристики делают графеновые полевые транзисторы чрезвычайно многообещающими для применения в высокочастотных устройствах [171, 172]. Дополнительные преимущества возникают также из-за очень удобной электростатики двумерных плёнок и высокой скорости Ферми (важной в баллистическом режиме). Даже при использовании графена с весьма умеренной подвижностью ($\sim 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) усиление по току было достигнуто на частотах до 100 ГГц в транзисторах с каналом длиной 240 нм (усиление по мощности для подобных устройств достигалось до 14 ГГц) [173]; это выше, чем в кремниевых полевых МОП-транзисторах с такой же длиной канала.

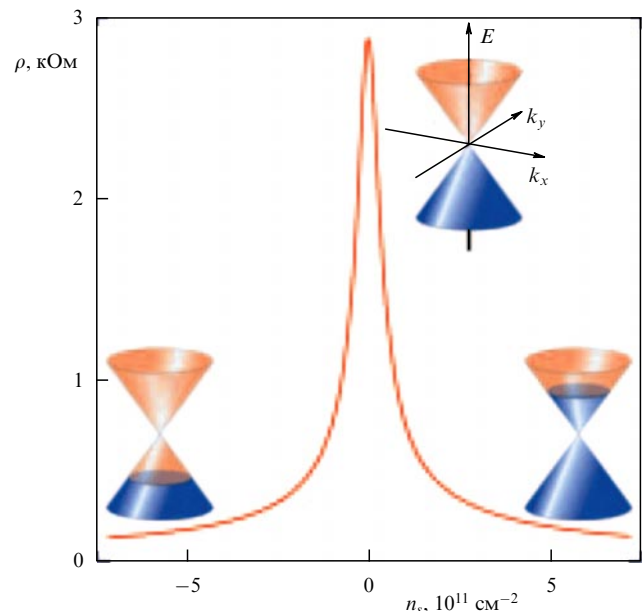


Рис. 13. Амбиполярный эффект поля в графене.

Для интегральных схем обстоятельства не столь обнадеживающие. За счёт парадокса Клейна графен имеет минимальную удельную проводимость (порядка $4e^2/h$) даже в пределе формально нулевой концентрации носителей. Это слишком большая величина для применений в логических элементах, поскольку ведёт к высоким токам утечки в состоянии "выключено" и ограничивает возможную величину отношения "включено/выключено" таких транзисторов примерно до 10^3 даже в очень благоприятных условиях.

Однако для повышения отношения включено/выключено графеновых транзисторов можно придумать ряд уловок. Одна из них — использование графеновых наноструктур пониженной размерности, таких как графеновые наноленты [174], квантовые точки [175] и одноэлектронные транзисторы [175, 176], в которых может быть создана запрещённая зона за счёт размерного квантования или кулоновской блокады. Мельчайшие квантовые точки (размером в несколько нанометров)

продемонстрировали значительную щель порядка нескольких сотен мэВ, которой достаточно для достижения в графеновых транзисторах отношения включено/выключено порядка 10^5 даже при комнатных температурах [175]. Сильная связь между атомами углерода обеспечивает механическую и химическую стабильность таких устройств, которые могут также проводить значительный ток без ухудшения своих свойств. По существу, это можно представить как молекулярную электронику, сконструированную по принципу "сверху вниз" — одна нанометровая квантовая точка содержит всего лишь $\sim 10^2$ атомов. Главной проблемой при реализации таких квантовых точек станут пределы современных литографических методов, которые в настоящее время не обеспечивают нанометрового разрешения. Также придётся контролировать с атомной точностью химию и степень шероховатости краёв, что находится за пределами возможностей современных технологий.

Хотя современная микроэлектроника основывается на литографических методах, можно вообразить применение других подходов к изготовлению наноструктур, которые позволили бы в конечном счёте воспроизводить тонкие детали далеко за пределами разрешения литографии. Один из перспективных методов состоит в использовании способностей химических реакций к самоорганизации. К примеру, графеновые наноструктуры можно получать фторированием частей, которые должны стать изолирующими. Частичное фторирование или гидрирование может привести к образованию на поверхности графена самоорганизующихся структур [177, 178], которые, в принципе, могли бы использоваться для изменения его транспортных и оптических свойств.

Другой возможный способ открыть щель в спектре квазичастиц графена — это использовать химически модифицированный графен [65–69], π -электроны которого участвуют в образовании ковалентных связей с примесными атомами, присоединёнными к графеновой основе. Также можно использовать двухслойный графен, так как щель в нём может быть открыта посредством прикладывания разности потенциалов между слоями [72–74, 140–143]. В таких устройствах с двойными затворами недавно было достигнуто отношение включено/выключено около 2000 при низких температурах [179].

5.4. Графеновые композитные материалы

Уникальное сочетание электронных, химических, механических и оптических свойств графена в полной мере может быть использовано в композитных материалах. Графен для такого рода применений относительно легко изготовить: можно применить либо прямое химическое расслоение графита [48, 49], дающее весьма высокий выход графеновых чешуек в ряде органических растворителей, либо провести процесс окисления графита (приготовив оксид графита, который с лёгкостью расслаивается в воде) с последующим восстановлением в ряде сред [10].

Будучи прочнейшим и одновременно одним из самых жёстких известных материалов (с модулем Юнга 1 ТПа), графен является идеальным кандидатом для армирования высококачественных композитов [11]. Его одноатомная толщина даёт огромное преимущество: он не может расколоться, что придаёт ему максимально возможную прочность на изгиб. Высокое аспектное отношение

(отношение поперечного размера к толщине) графена позволяет ему быть идеальным ограничителем распространения трещин. Что же касается взаимодействия со связующим материалом — главной проблемы всех нанокompозитных наполнителей наподобие углеродного волокна или углеродных нанотрубок, — то химическая модификация поверхности или краёв графена может существенно усилить сцепление графена с полимером.

Использование химических производных графена не только расширит набор подходящих связующих материалов, но и увеличит функциональность возможных композитов. С учётом того, что механическая прочность фторграфена лишь ненамного ниже, чем у чистого графена [66], можно получить композиты с похожими механическими свойствами, но с широким разнообразием других характеристик — от оптически прозрачных до непрозрачных и от электропроводящих до изолирующих.

Большие преимущества открывает возможность оптического наблюдения за натяжениями в графене [11, 112–114]. Спектр комбинационного рассеяния графена [180–182] существенно изменяется при натяжении, поэтому можно легко обнаружить механические деформации даже в доли процента. Поскольку механические напряжения весьма хорошо передаются от полимера к графену [11], а комбинационный сигнал графена очень сильный (самые большие пики в спектре комбинационного рассеяния графена возникают за счёт однофотонных либо двухфотонных резонансных процессов), можно легко обнаружить накопление напряжений в исследуемом композитном материале при помощи наблюдения за положениями спектральных пиков.

5.5. Другие применения

В одной лекции невозможно привести обзор всех потенциальных применений графена. Поскольку практически все характеристики этого двумерного кристалла превосходят соответствующие характеристики других материалов (не говоря уже об уникальности комбинации этих характеристик), мы ограничены только нашим воображением. В плане электронных свойств следует упомянуть предельно чувствительные газовые детекторы [183] (графен, будучи поверхностью без объёма, может обнаруживать присоединившиеся к нему единичные молекулы) и переменные квантовые конденсаторы [184, 185]. В области фотоники необходимо отметить сверхбыстродействующие фотодетекторы [186] (использующие высокую подвижность и большую фермиевскую скорость квазичастиц в графене) и чрезвычайно эффективные синхронизаторы мод [187]. Кроме того, исключительная механическая прочность и высокое кристаллическое совершенство позволяют использовать графен для создания идеальных газовых барьеров [17] и тензодатчиков [115].

Благодарности. Огромное разнообразие изученных свойств графена и предпринятых экспериментов стало возможным благодаря большому и дружественному сообществу, которое до сих пор растёт день ото дня. Мне действительно хочется сказать спасибо всем и каждому его участнику за взаимодействие с ними, за обучение меня новым методам и за то волнение, которое я чувствую каждое утро, открывая архив cond-mat (часто с оттенком разочарования из-за того, что не я сделал что-

то первым!). К сожалению, здесь невозможно назвать всех, поэтому я ограничусь своими ближайшими коллегами и руководителями групп.

Больше всего я благодарен Андрею Гейму, который на протяжении многих лет является моим учителем, коллегой и другом. В университетах нас учат физике, математике, химии и десяткам других предметов, но как заниматься наукой — этому каждый из нас должен учиться сам. Для меня было исключительной удачей работать все эти годы рядом с таким превосходным и убеждённым учёным и исследователем.

Также меня многому научили мои коллеги из группы физики конденсированного состояния, из Центра мезонауки и нанотехнологий и из Черноголовки: Ирина Григорьева, Эрн Хилл, Саша Григоренко, Фред Шедин, Александр Жуков, Юань Чжан, Синзия Касирагхи, Урсел Бангерт, Ян Кинлоч, Боб Юнг, Элен Глисон, Стэн Гиллот, Марк Селлерс, Олег Шкляревский, Юрий Дубровский, Женя Вдовин, Юрий Ханин, Сергей Дубонос и Всеволод Гантмахер. Отдельное спасибо Сергею Морозову, одной из ключевых фигур в исследованиях графена и превосходному другу.

Нельзя переоценить вклад наших студентов и постдоков: их находчивые, творческие и активные исследования часто открывали новые области для изучения. Хотелось бы их отметить: это Питер Блейк, Рахул Наир, Да Цзян, Леонид Пономаренко, Дэниел Элиас, Роман Горбачев, Саша Майоров, Толик Фирсов, Сурен Нойбек, Ирина Барболина, Чженьхуа Ни, Ибстам Риаз, Рахул Джалил, Тарик Мохиуддин, Жуй Ян, Тим Бут, Лиам Бритнелл, Света Анисимова, Фрэнк Фрейтаг, Василь Кравец, Пол Бримикомб, Маргарита Сепиони и Танасис Джорджи.

Теоретическая поддержка, оказанная рядом специалистов по теории конденсированного состояния со всего мира, была наиболее ценной, и мне остаётся только надеяться, что этот процесс был взаимным, и мы в равной мере направляли друг друга (или вводили в заблуждение). Длинный список теоретиков, внёсших большой вклад в наши исследования, включает следующих людей (но отнюдь не ограничивается ими): Миша Кацнельсон, Антонио Кастро Нето, Пако Гинея, Нуно Перес, Володя Фалько, Эд МакКанн, Леонид Левитов, Дима Абанин, Тим Вехлинг, Аллан МакДональд, Саша Мирлин, Санкар Дас Сарма.

Наконец, как я уже упоминал, нам принесло огромную пользу сотрудничество, соперничество и обмен информацией с другими экспериментальными группами. В первую очередь я должен упомянуть Филиппа Кима — выдающегося физика и очень хорошего коллегу. Другие экспериментаторы, результаты которых оказали на нас влияние — это (к сожалению, только неполный список): Андреа Феррари, Ева Андрей, Янник Мейер, Алексей Кузьменко, Ули Зейтлер, Ян Кис Маан, Йос Гисберс, Робин Николас, Майкл Фюрер, Татьяна Латышевская, Милдред Дрессельхаус, Альберто Морпурго, Ливен Вандерсайпен, Клаус Энслин и Джонатан Коулмэн.

Перевёл с английского Ю.Е. Лозовик
Авторизовал К.С. Новосёлов

Список литературы

1. Brodie B C *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **149** 249 (1859)
2. Novoselov K S et al. *Science* **306** 666 (2004)
3. Novoselov K S et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10451 (2005)
4. Castro Neto A H et al. *Rev. Mod. Phys.* **81** 109 (2009)
5. Ruoff R *Nature Nanotechnol.* **3** 10 (2008)
6. Loh K P et al. *J. Mater. Chem.* **20** 2277 (2010)
7. Geim A K, Novoselov K S *Nature Mater.* **6** 183 (2007)
8. Geim A K *Science* **324** 1530 (2009)
9. Schwierz F *Nature Nanotechnol.* **5** 487 (2010)
10. Stankovich S et al. *Nature* **442** 282 (2006)
11. Gong L et al. *Adv. Mater.* **22** 2694 (2010)
12. Lee C et al. *Science* **321** 385 (2008)
13. Novoselov K S et al. *Nature* **438** 197 (2005)
14. Zhang Y et al. *Nature* **438** 201 (2005)
15. Meric I et al. *Nature Nanotechnol.* **3** 654 (2008)
16. Balandin A A et al. *Nano Lett.* **8** 902 (2008)
17. Bunch J S et al. *Nano Lett.* **8** 2458 (2008)
18. Pólya G *Math. Ann.* **84** 149 (1921)
19. Girardeau M J. *Math. Phys.* **1** 516 (1960)
20. Lieb E H, Liniger W *Phys. Rev.* **130** 1605 (1963)
21. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* Т. 1 (М.: Наука, 1976) [Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics* Vol. 1 (Oxford: Pergamon Press, 1980)]
22. Peierls R E *Helv. Phys. Acta* **7** 81 (1934)
23. Peierls R E *Ann. Inst. Henri Poincaré* **5** 177 (1935)
24. Landau L D *Phys. Z. Sowjetunion* **11** 26 (1937); *ЖЭТФ* **7** 19 (1937)
25. Mermin N D *Phys. Rev.* **176** 250 (1968)
26. Mermin N D, Wagner H *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133 (1966)
27. Chaikin P M, Lubensky T C *Principles of Condensed Matter Physics* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1995)
28. Nelson D, Piran T, Weinberg S (Eds) *Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces* (Singapore: World Scientific, 2004)
29. Fasolino A, Los J H, Katsnelson M I *Nature Mater.* **6** 858 (2007)
30. Simpson C D et al. *Chem. Eur. J.* **8** 1424 (2002)
31. Mizushima S, Fujibayashi Y, Shiiki K *J. Phys. Soc. Jpn.* **30** 299 (1971)
32. Fujibayashi Y *J. Phys. Soc. Jpn.* **34** 989 (1973)
33. Fujibayashi Y, Mizushima S *J. Phys. Soc. Jpn.* **34** 281 (1973)
34. Ebbesen T W, Hiura H *Adv. Mater.* **7** 582 (1995)
35. Ohashi Y et al. *TANSO* **180** 235 (1997)
36. Lu X et al. *Appl. Phys. Lett.* **75** 193 (1999)
37. Gan Y, Chu W, Qiao L *Surf. Sci.* **539** 120 (2003)
38. Blake P et al. *Appl. Phys. Lett.* **91** 063124 (2007)
39. Abergel D S L, Russell A, Fal'ko V I *Appl. Phys. Lett.* **91** 063125 (2007)
40. Ruess G, Vogt F *Monatshfte Chem.* **78** 222 (1948)
41. Boehm H P, Clauss A, Hofmann U *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **58** 141 (1961)
42. Boehm H P et al. *Z. Naturforsch. B* **17** 150 (1962)
43. Boehm H P et al. *Anorg. Allgemaine Chem.* **316** 119 (1962)
44. Horiuchi S et al. *Appl. Phys. Lett.* **84** 2403 (2004)
45. Dikin D A et al. *Nature* **448** 457 (2007)
46. Park S, Ruoff R S *Nature Nanotechnol.* **4** 217 (2009)
47. Gómez-Navarro C et al. *Nano Lett.* **7** 3499 (2007)
48. Blake P et al. *Nano Lett.* **8** 1704 (2008)
49. Hernandez Y et al. *Nature Nanotechnol.* **3** 563 (2008)
50. Grant J T, Haas T W *Surf. Sci.* **21** 76 (1970)
51. Галль Н Р *ФТТ* **27** 2351 (1985) [Gall' N R et al. *Sov. Phys. Solid State* **27** 1410 (1985)]
52. Gall N R et al. *Surf. Sci.* **191** 185 (1987)
53. Gall N R, Rut'kov E V, Tontegode A Ya *Int. J. Mod. Phys. B* **11** 1865 (1997)
54. Nagashima A et al. *Surf. Sci.* **291** 93 (1993)
55. Forbeaux I et al. *Surf. Rev. Lett.* **5** 193 (1998)
56. Affoune A M et al. *Chem. Phys. Lett.* **348** 17 (2001)
57. Harigaya K, Enoki T *Chem. Phys. Lett.* **351** 128 (2002)
58. van Bommel A J, Crombeen J E, van Tooren A *Surf. Sci.* **48** 463 (1975)
59. Berger C et al. *J. Phys. Chem. B* **108** 19912 (2004)
60. Mak K F et al. *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805 (2010)
61. Teweldebrhan D, Goyal V, Balandin A A *Nano Lett.* **10** 1209 (2010)
62. Nagashima A et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 3918 (1995)
63. Nagashima A et al. *Surf. Sci.* **357** 307 (1996)
64. Sofo J O, Chaudhari A S, Barber G D *Phys. Rev. B* **75** 153401 (2007)
65. Elias D C et al. *Science* **323** 610 (2009)
66. Nair R R et al. *Small* **6** 2877 (2010)

67. Worsley K A et al. *Chem. Phys. Lett.* **445** 51 (2007)
68. Cheng S-H et al. *Phys. Rev.* **B 81** 205435 (2010)
69. Withers F, Dubois M, Savchenko A K *Phys. Rev. B* **82** 073403 (2010)
70. Novoselov K S et al. *Nature Phys.* **2** 177 (2006)
71. McCann E, Fal'ko V I *Phys. Rev. Lett.* **96** 086805 (2006)
72. Castro E V et al. *Phys. Rev. Lett.* **99** 216802 (2007)
73. Oostinga J B et al. *Nature Mater.* **7** 151 (2007)
74. Ohta T et al. *Science* **313** 951 (2006)
75. McCann E *Phys. Rev. B* **74** 161403(R) (2006)
76. Morozov S V et al. *Phys. Rev. B* **72** 201401(R) (2005)
77. Aoki M, Amawashi H *Solid State Commun.* **142** 123 (2007)
78. Mak K F, Shan J, Heinz T F *Phys. Rev. Lett.* **104** 176404 (2010)
79. Lopes dos Santos J M B, Peres N M R, Castro Neto A H *Phys. Rev. Lett.* **99** 256802 (2007)
80. Li G et al. *Nature Phys.* **6** 109 (2010)
81. Wallace P R *Phys. Rev.* **71** 622 (1947)
82. McClure J W *Phys. Rev.* **108** 612 (1957)
83. Slonczewski J C, Weiss P R *Phys. Rev.* **109** 272 (1958)
84. Novoselov K *Nature Mater.* **6** 720 (2007)
85. Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R *Phys. World* **19** (11) 33 (2006)
86. Katsnelson M I, Novoselov K S, Geim A K *Nature Phys.* **2** 620 (2006)
87. Young A F, Kim P *Nature Phys.* **5** 222 (2009)
88. Gorbachev R V et al. *Nano Lett.* **8** 1995 (2008)
89. Cheianov V V, Fal'ko V I *Phys. Rev. B* **74** 041403(R) (2006)
90. Klein O Z. *Phys.* **53** 157 (1929)
91. Sauter F Z. *Phys.* **73** 547 (1932)
92. Schwinger J *Phys. Rev.* **82** 664 (1951)
93. Cheianov V V, Fal'ko V, Altshuler B L *Science* **315** 1252 (2007)
94. Beenakker C W J *Rev. Mod. Phys.* **80** 1337 (2008)
95. Ostrovsky P M, Gornyi I V, Mirlin A D *Phys. Rev. B* **74** 235443 (2006)
96. Bardarson J H et al. *Phys. Rev. Lett.* **99** 106801 (2007)
97. Martin J et al. *Nature Phys.* **4** 144 (2008)
98. McCann E et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 146805 (2006)
99. Morozov S V et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 016801 (2006)
100. Tikhonenko F V et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 056802 (2008)
101. McClure J W *Phys. Rev.* **119** 606 (1960)
102. Semenoff G W *Phys. Rev. Lett.* **53** 2449 (1984)
103. Shon N H, Ando T *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** 2421 (1998)
104. Haldane F D M *Phys. Rev. Lett.* **61** 2015 (1988)
105. Zheng Y, Ando T *Phys. Rev. B* **65** 245420 (2002)
106. Gusynin V P, Sharapov S G *Phys. Rev. B* **71** 125124 (2005)
107. Peres N M R, Guinea F, Castro Neto A H *Phys. Rev. B* **73** 125411 (2006)
108. Giesbers A J M et al. *Phys. Rev. Lett.* **99** 206803 (2007)
109. Novoselov K S et al. *Science* **315** 1379 (2007)
110. Giesbers A J M et al. *Appl. Phys. Lett.* **93** 222109 (2008)
111. Tzalenchuk A et al. *Nature Nanotechnol.* **5** 186 (2010)
112. Ni Z H et al. *ACS Nano* **2** 2301 (2008)
113. Mohiuddin T M G et al. *Phys. Rev. B* **79** 205433 (2009)
114. Huang M et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 7304 (2009)
115. Kim K S et al. *Nature* **457** 706 (2009)
116. Bunch J S et al. *Science* **315** 490 (2007)
117. Tsoukleri G et al. *Small* **5** 2397 (2009)
118. Hiura H et al. *Nature* **367** 148 (1994)
119. Bao W et al. *Nature Nanotechnol.* **4** 562 (2009)
120. Sen D et al. *Small* **6** 1108 (2010)
121. Kim E-A, Castro Neto A H C *Europhys. Lett.* **84** 57007 (2008)
122. Pereira V M, Castro Neto A H, Peres N M R *Phys. Rev. B* **80** 045401 (2009)
123. Pereira V M, Castro Neto A H *Phys. Rev. Lett.* **103** 046801 (2009)
124. Morpurgo A F, Guinea F *Phys. Rev. Lett.* **97** 196804 (2006)
125. Guinea F, Katsnelson M I, Geim A K *Nature Phys.* **6** 30 (2010)
126. Guinea F et al. *Phys. Rev. B* **81** 035408 (2010)
127. Levy N et al. *Science* **329** 544 (2010)
128. Low T, Guinea F *Nano Lett.* **10** 3551 (2010)
129. Rycerz A, Tworzydło J, Beenakker C W J *Nature Phys.* **3** 172 (2007)
130. Martin I, Blanter Ya M, Morpurgo A F *Phys. Rev. Lett.* **100** 036804 (2008)
131. Kuzmenko A B et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 117401 (2008)
132. Nair R R et al. *Science* **320** 1308 (2008)
133. Li Z Q et al. *Nature Phys.* **4** 532 (2008)
134. Mak K F et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 196405 (2008)
135. Kravets V G et al. *Phys. Rev. B* **81** 155413 (2010)
136. Yang L et al. *Phys. Rev. Lett.* **103** 186802 (2009)
137. Pachoud A et al. *Europhys. Lett.* **92** 27001 (2010)
138. Bernal J D *Proc. R. Soc. London A* **106** 749 (1924)
139. Dresselhaus M S, Dresselhaus G *Adv. Phys.* **51** 1 (2002)
140. Kuzmenko A B et al. *Phys. Rev. B* **80** 165406 (2009)
141. Kuzmenko A B et al. *Phys. Rev. B* **79** 115441 (2009)
142. Castro E V et al. *J. Phys. Condens. Matter* **22** 175503 (2010)
143. Zhang Y et al. *Nature* **459** 820 (2009)
144. Du X et al. *Nature Nanotechnol.* **3** 491 (2008)
145. Bolotin K I et al. *Solid State Commun.* **146** 351 (2008)
146. Feldman B E, Martin J, Yacoby A *Nature Phys.* **5** 889 (2009)
147. Min H et al. *Phys. Rev. B* **78** 121401(R) (2008)
148. Pantelic R S et al. *J. Struct. Biol.* **170** 152 (2010)
149. Wilson N R et al. *ACS Nano* **3** 2547 (2009)
150. Nair R R et al. *Appl. Phys. Lett.* **97** 153102 (2010)
151. Meyer J C et al. *Nature* **446** 60 (2007)
152. Meyer J C et al. *Solid State Commun.* **143** 101 (2007)
153. Reina A et al. *Nano Lett.* **9** 30 (2009)
154. Li X et al. *Science* **324** 1312 (2009)
155. Granqvist C G *Solar Energy Mater. Solar Cells* **91** 1529 (2007)
156. Wang X, Zhi L, Müllen K *Nano Lett.* **8** 323 (2008)
157. Ando T *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 074716 (2006)
158. Ando T, Nakanishi T *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** 1704 (1998)
159. Morozov S V et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 016602 (2008)
160. Ponomarenko L A et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 206603 (2009)
161. Chen J H et al. *Nature Phys.* **4** 377 (2008)
162. Ni Z H et al. *Nano Lett.* **10** 3868 (2010)
163. Stauber T, Peres N M R, Guinea F *Phys. Rev. B* **76** 205423 (2007)
164. Cheianov V V, Fal'ko V I *Phys. Rev. Lett.* **97** 226801 (2006)
165. Nomura K, MacDonald A H *Phys. Rev. Lett.* **96** 256602 (2006)
166. Nomura K, MacDonald A H *Phys. Rev. Lett.* **98** 076602 (2007)
167. Adam S et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 18392 (2007)
168. Katsnelson M I, Geim A K *Phil. Trans. R. Soc. A* **366** 195 (2008)
169. Castro E V et al. *Phys. Rev. Lett.* **105** 266601 (2010); arXiv:1008.2522
170. Dean C R et al. *Nature Nanotechnol.* **5** 722 (2010)
171. Moon J S et al. *IEEE Electron Device Lett.* **30** 650 (2009)
172. Lin Y-M et al. *Nano Lett.* **9** 422 (2009)
173. Lin Y-M et al. *Science* **327** 662 (2010)
174. Han M Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 206805 (2007)
175. Ponomarenko L A et al. *Science* **320** 356 (2008)
176. Stampfer C et al. *Appl. Phys. Lett.* **92** 012102 (2008)
177. Chernozatonskii L A, Sorokin P B, Brüning J W *Appl. Phys. Lett.* **91** 183103 (2007)
178. Shytov A V, Abanin D A, Levitov L S *Phys. Rev. Lett.* **103** 016806 (2009)
179. Xia F et al. *Nano Lett.* **10** 715 (2010)
180. Ferrari A C et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 187401 (2006)
181. Ferrari A C *Solid State Commun.* **143** 47 (2007)
182. Malard L M et al. *Phys. Rep.* **473** 51 (2009)
183. Schedin F et al. *Nature Mater.* **6** 652 (2007)
184. Chen Z, Appenzeller J, in *IEEE Intern. Electron Devices Meeting 2008, Technical Digest* (2008) p. 509; arXiv:0812.3927
185. Ponomarenko L A et al. *Phys. Rev. Lett.* **105** 136801 (2010)
186. Xia F et al. *Nature Nanotechnol.* **4** 839 (2009)
187. Zhang H et al. *Opt. Express* **17** 17630 (2009)