

Náhodnou procházkou ke grafénu

NOBELOVSKÁ PŘEDNÁŠKA

8. PROSINCE 2010 © The Nobel Foundation 2010

Andrej K. Geim

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



Profesor Andrej K. Geim.
Foto: Ulla Montanová

Chce-li někdo porozumět nádherné fyzice grafénu, zarazí ho široká nabídka tolika přehledových článků a populárněvědeckých článků, jaká je dnes k dispozici. Doufám, že mi čtenář promine, když při této příležitosti doporučím své vlastní práce [1–3]. Místo abych se zde opakoval, rozhodl jsem se popsat svoji klikatou vědeckou dráhu, která mě nakonec dovedla až k Nobelově ceně. Tato historie není z větší části jinde popsána a její časová osa zahrnuje období od mého doktorátu v roce 1987 do okamžiku, kdy naše práce z roku 2004, kterou ocenila nobelovská komise, byla přijata k publikaci. Ke konci tato historie přirozeně houstne událostmi a vysvětleními. Skýtá také podrobný přehled literatury před rokem 2004 a pokouším se, s výhodou zpětného pohledu, analyzovat, proč k sobě grafén přitáhl takovou pozornost. Snažil jsem se, aby můj článek nebyl pouze informativní, ale aby byl také snadno přístupný i nefyzikům.

Zombie management

Moje doktorská práce se jmenovala „Vyšetřování mechanismu relaxace transportu v kovech pomocí metody helikonové rezonance“ (*Investigation of mechanisms of transport relaxation in metals by a helicon resonance method*). Mohu jen dodat, že téma bylo už tehdy asi tak zajímavé, jak se může zdát dnešním čtenářům. Publikoval jsem pět článků v odborných časopisech a dokončil svoji doktorskou práci za pět let, což byla v mé instituci – Ústavu fyziky pevných látek – oficiální lhůta. *Web of Science* skromně uvádí, že mé práce byly citovány dvakrát, a to pouze spoluautory. To téma již bylo mrtvé asi deset let předtím, než jsem se vůbec do doktorské práce pustil. Všechno zlé je však k něčemu dobré¹, a tak jsem se z této zkušenosti poučil, že nikdy nesmím týrat studenty zadáváním takových „zombie“ projektů.

Po doktorátu jsem pracoval jako kmenový vědecký pracovník v Ústavu technologie mikroelektroniky v Černogolovce, který patří Ruské akademii věd. Sovět-

ský systém mladým vědeckým pracovníkům dovoval, a dokonce je k tomu vybízel, aby si téma výzkumu vybrali sami. Asi rok jsem pokukoval po různých možnostech, a pak jsem se „odštěpil“ od vedoucího mé doktorské práce Viktora Petrašova a začal jsem si budovat své vlastní hnízdo. Byl to experimentální systém, který byl nový a uskutečnitelný, což zní téměř jako protimluv (*oxymoron*), přičemž jsem vzal v úvahu sporé možnosti, které byly tehdy v sovětských ústavech k dispozici. Vyrobil jsem sendvič skládající se z tenké kovové vrstvy a supravodiče, které byly oddělené tenkou vrstvou izolátoru. Supravodič sloužil jen ke kondenzaci vnějšího magnetického pole do vírové mřížky a toto vysoce nehomogenní magnetické pole se pak promítlo do studované vrstvy. Elektronový transport v takovém mikroskopicky nehomogenním magnetickém poli (měnícím se na submikronových vzdálenostech) byl novým polem výzkumu, a já jsem na toto téma publikoval první experimentální práci [4], kterou následoval nezávislý článek od Simona Bendinga [5]. Byla to zajímavá a rozumně významná nika, a tak jsem tuto problematiku studoval ještě několik následujících let, což zahrnovalo i můj pobyt na univerzitě v Bathu, kde jsem v roce 1991 pracoval se Simonem jako postdoktorand.

Z této zkušenosti jsem si odnesl důležitou lekci, že zavedení nového experimentálního systému se obecně vyplatí mnohem víc než snaha najít nové jevy v přeplněných oborech výzkumu. Šance na úspěch je mnohem větší tam, kde jde o nové pole výzkumu. Ovšemže fantastické výsledky, o nichž zpočátku sníme, se pravděpodobně nezhmotní, ale v průběhu studia nového systému nevyhnutelně narazíme na něco originálního.

Pro někoho odpad, pro jiného zlato

Díky Vitaliji Aristovovi, řediteli mého ústavu v Černogolovce, jsem v roce 1990 dostal šestiměsíční stipendium od Britské královské společnosti. Laurence Eaves a Peter Main z Nottinghamské univerzity mě ochotně přijali za hosta. Šest měsíců je pro experimentální práci velmi krátká doba a okolnosti vyžadovaly, že jsem mohl studovat jen ty součástky, které byly v hostitelské laboratoři k dispozici. Mohl jsem použít submikronové drátky GaAs, které zbyly z minulých experimentů –

1 Pozn. překladatele: „Every cloud has a silver lining“ (anglický idiom)



» Tempo výzkumu v Nottinghamu bylo nelítostné, ale zároveň tak inspirující, že návrat do Ruska nepřipadal v úvahu. «

a ležely několik let zaprášené ve skříni. Za těchto okolností mi byly užitečné zkušenosti z práce ve zchudlé Sovětské akademii věd. Vzorky, které moji hostitelé považovali za prakticky vyčerpané, byly pro mne zlatou žílou a začal jsem pracovat 100 hodin týdně, abych je využil. Tento krátký pobyt dal vzniknout dvěma článkům slušné kvality do *Physical Review Letters* [6, 7] a já často využívám této zkušenosti, abych potrápil své mladší kolegy. Když něco nejde podle plánu a lidé si začínají stěžovat, provokuji je tvrzením, „že neexistují špatné vzorky; ale špatní jsou jen studenti/postdoktorandi“. Hleďte pečlivě a vždycky najdete něco nového. Je samozřejmě lepší vyhnout se takovým zkušenostem a bát se v nových teritoriích, má-li však člověk dost štěstí a najde-li experimentální systém tak nový a tak vzrušující jako grafén, pak mu pečlivost a vytrvalost umožní postupovat kupředu mnohem rychleji.

Tempo výzkumu v Nottinghamu bylo tak nelítostné a současně tak inspirující, že návrat do Ruska nepřipadal v úvahu. Plavat v sovětské louži mi připadalo jako promarnit zbytek života. A tak, ve věku 33 let a s *h*-indexem rovným jedné (poslední články nebyly dosud publikovány), jsem se bez váhání vrhl na západní trh s postdoktorandy. Během následujících čtyř let jsem se pohyboval mezi různými univerzitami – z Nottinghamu do Kodaně, do Bathu a zpět do Nottinghamu; každé stěhování mi umožnilo seznámit se s několika dalšími tématy, a tak si výrazně rozšířil svůj výzkumný obzor. Fyziku, jakou jsem tehdy studoval, lze v širším slova smyslu popsat jako mezoskopickou: zahrnovala takové systémy a jevy, jakými jsou dvojrozměrné elektronové plyny (2DEG), kvantové bodové kontakty, rezonanční tunelování a kvantový Hallův jev, mám-li jmenovat jen několik příkladů. Navíc jsem se seznámil s heterostrukturami GaAlAs připravenými epitaxi z molekulárních svazků (MBE) a zdokonalil jsem se v technologiích mikroobrábění a litografie pomocí elektronového svazku, které jsem se začal učit ještě v Rusku. Všechny tyto disciplíny se staly o deset let později stavebními kameny základů úspěšné práce na grafénu.

Holandský komfort

Do roku 1994 jsem již publikoval dost kvalitních článků a účastnil se dosti konferencí na to, abych mohl pomýšlet na stálé akademické místo. Když mi byla nabídnuta docentura na univerzitě v Nijmegenu, okamžitě jsem využil příležitosti mít ve svém novém postsovětském životě jisté bezpečí. Prvním úkolem v Nijmegenu bylo ovšem prosadit se. K tomu jsem však neměl žádný odrazový bod, žádné mikroobrábění, s nímž bych mohl pokračovat v některém ze svých dosavadních výzkumných směrů. K experimentování mi byl nabídnut přístup k magnetům, kryostatům a elektronickým přístrojům v nijmegenké laboratoři silných magnetických polí, kterou vedl Jan Kees Maan. On byl také mým formálním vedoucím a měl na starosti veškeré finance. I když jsem dostal grant jako hlavní řešitel (holandská grantová agentura FOM byla za mého pobytu v Nijmegenu štedrá), nemohl jsem utrácet peníze tak, jak bych si přál. Všechny fondy byly rozdělovány mezi takzvané „pracovní skupiny“, vedené řádnými profesory. Kromě toho mohli být holandské doktorandi formálně vedeni pouze řádnými profesory. Ačkoli se to mnohým může zdát zvláštní, takový byl holandský akademický systém v devadesátých letech. Bylo to tehdy pro mne dost těžké. Několik let jsem se usilovně snažil přizpůsobit se

systému, což bylo ve velkém kontrastu s mými radostnými a produktivními léty v Nottinghamu. Navíc byla situace poněkud surrealistická, protože vně univerzity jsem byl všemi srdečně vítán, včetně Jana Keese a dalších akademiků.

Nicméně byly možnosti výzkumu v Nijmegenu mnohem lepší než v Rusku a nakonec se mi podařilo vědecky přežít díky pomoci ze zahraničí. Nottinghamští kolegové (zejména Mohamed Henini) mi poskytli vzorky 2DEG. Ty jsem poslal do Černogolovky, kde Sergej Dubonos, můj kolega a blízký přítel z osmdesátých let, z nich připravoval požadované mikrosoučástky. Obor výzkumu, který jsem nakonec našel a později se na něj soustředil, lze nazvat mezoskopickou supravodivostí. Sergej a já jsme používali mikronové Hallovy trámky² připravené z 2DEG součástek jako lokálních čidel magnetického pole v okolí malých supravodivých vzorků. To umožňovalo měřit jejich magnetizaci s dostatečnou přesností, takže jsme mohli detekovat nejen vstupy a výstupy jednotlivých vřív, ale také mnohem subtilnější změny. To byla nová experimentální nika, kterou umožnil vývoj originální techniky balistické Hallovy magnetometrie [8]. Během několika dalších let jsme naši niku využili a publikovali několik článků v *Nature* a *Physical Review Letters*, kde jsme psali o paramagnetickém Meissnerově jevu, o vírech nesoucích frakční magnetický tok, o konfiguracích vřív v omezených geometriích atp. Moje žena, Irina Grigorieva, odbornice na fyziku vřív [9], nemohla v Nizozemsku najít zaměstnání, a proto měla spoustu času k tomu, aby mi pomáhala se zvládnutím tématu a psaním článků. Sergej nejenom vyráběl součástky, ale také navštívil Nijmegen, kde mi pomohl s měřením. Ustavili jsme velmi produktivní *modus operandi*: on shromažďoval data a já jsem je za hodinu analyzoval na svém počítači ve vedlejší místnosti, abychom mohli rozhodnout, co je třeba ještě udělat.

Kouzlo levitace

První výsledky na mezoskopické supravodivosti se dostavily v roce 1996, což mi umožnilo cítit se v holandském systému bezpečněji, ale také se kolem sebe více porozhlédnout. Začal jsem pošilhat po nových výzkumných oborech. Největším zařízením v nijmegenké laboratoři silných magnetických polí byly mohutné elektromagnety. Byly však také velkým problémem. Magnety dosahovaly polí až 20 T, což bylo poněkud vyšší než 16–18 T, dosažitelných pomocí supravodivých magnetů, které měli mnozí z našich soupeřů. Na druhé straně byl provoz těchto elektromagnetů tak drahý, že jsme je mohli používat jen několik hodin v noci, kdy byl proud levnější. Moje práce na mezoskopické supravodivosti vyžadovala ovšem jen velmi slabá pole (< 0,01 T), a tak jsem tyto elektromagnety nepoužíval. To ve mně vyvolávalo pocit viny, protože jsem se cítil odpovědný za to, že nepřicházím s experimenty, které by ospravedlňovaly jejich existenci. Jedinou výhodou, kterou jsem na nich spatřoval, byla jejich velká pracovní dutina na pokojové teplotě. To bylo často považováno za nevýhodu, protože výzkum ve fyzice pevných látek typicky vyžaduje pracovní dutinu při nízkých teplotách kapalného helia. Takových nebylo bohužel k dispozici mnoho.

2 Pozn. překladatele: Hallův trámek (Hall bar) je vzorek upravený do tvaru malé pravoúhlé tyčinky, s výstupky pro elektrody, používaný k měření vodivosti v magnetickém poli.



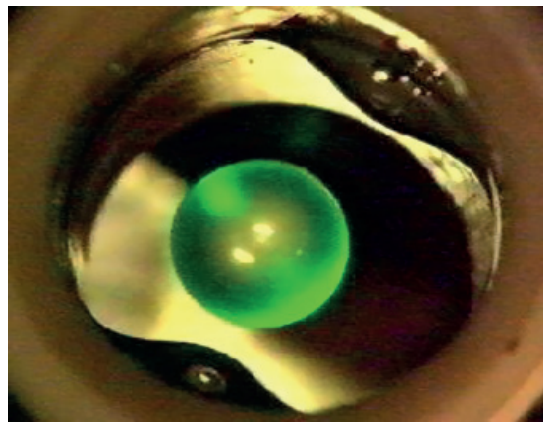
Nakonec jsem narazil na záhadu tzv. magnetické vody. Tvrdí se, že malý magnet přiložený kolem trubky s horkou vodou zabraňuje tvorbě vápenatých nánosů v trubce. Instalujete-li tedy takový magnet na vodovodní kohoutek, nebude se ve vaší konvici na čaj nic usazovat. Takové magnety byly v nesčetných provedeních nabízeny v mnoha obchodech a také na internetu. O tomto jevu byly napsány stovky článků, ale jeho fyzikální podstata zůstává nejasná a mnozí badatelé jsou k samé jeho existenci skeptičtí [10]. Během posledních 15 let jsem se několikrát pokusil prozkoumat problém „magnetické vody“, ale vždy bez jasného závěru, a tak jsem k této diskusi nemohl nic doplnit. Nicméně možnost použití ultravysokých polí při pokojové teplotě vyzývala k dalšímu přemýšlení o vodě. Pokud magnetická voda existuje, myslel jsem, že v zásadě by měl být efekt čistší při 20 T než v typických polích $< 0,1$ T, dosažovaných standardními magnety.

S touto představou v mysl, a k tomu pravděpodobně v pátek večer, jsem lil vodu do největšího elektromagnetu v laboratoři, když byl nastaven na maximální výkon. Lít vodu do přístrojů jistě nelze považovat za standardní vědecký přístup, a já si nemohu vzpomenout, proč jsem se choval tak „neprofesionálně“! Takovou hloupost zřejmě nikdo předtím nezkusil, ačkoli podobná zařízení již existovala desítky let na několika místech na světě. K mému překvapení neskončila voda na podlaze, ale zůstala „viset“ ve svislé dutině magnetu. Spolu s Humbertem Carmonou, studentem z Nottinghamu, jsme si asi hodinu s vodou hráli a snažili se ji dřevěnou tyčí a změnou magnetické indukce dostat z magnetu ven. Netrvalo dlouho, než jsme si uvědomili, že fyzika za tímto jevem není nic jiného než starý dobrý diamagnetismus. Trvalo však mnohem déle, než se moje intuice smířila s faktem, že slaboučká magnetická odezva vody ($\sim 10^{-5}$), miliardkrát slabší než odezva železa, stačí kompenzovat zemskou gravitaci. Mnozí kolegové, včetně těch, kteří celý život se silnými magnetickými poli pracovali, nad tím žasli a mnozí z nich dokonce tvrdili, že jde o mystifikaci.

Několik dalších měsíců jsem pak strávil předváděním magnetické levitace kolegům a návštěvníkům, a snažil jsem se také o nějakou „nevědeckou“ ilustraci tohoto krásného jevu. Z mnoha objektů, které jsme spouštěli do magnetu, to byl právě obrázek levitující žáby (obr. 1), který nastartoval bouřlivou odezvu v médiích. Důležitější však bylo, že za vším tím mediálním šumem se tento obrázek dostal do řady učebnic. Jakkoli bizarní, stal se krásným symbolem všudypřítomného diamagnetismu, který již není vnímán jako mimořádně slabý. Na konferencích mě občas zastavují lidé, a vykřikují: „Já vás znám! Bohužel to ale nesouvisí s grafénem. Začínám přednášky obrázkem vaší žáby. Studenti se vždy chtějí dozvědět, jak mohla létat.“ Příběh o žábě spolu s trochou složité fyziky týkající se stability magnetické levitace je popsán v mém přehledovém článku ve *Physics Today* [11].

Experimenty páteční noci

Zkušenost s levitačními experimenty byla zajímavá, ale také návyková. Dala mi důležitou lekci, že výpady do směrů vzdálených od mého mohou vést k zajímavým výsledkům, i když počáteční úvahy jsou extrémně prosté. To nakonec ovlivnilo můj styl výzkumu, protože jsem se začal pouštět do podobných výzkumných odboček, kterým se jaksi začalo říkat „experimenty



Obr. 1 Okamžiky levitace v Nijmegenu. Nahoře: Vodní koule (o průměru asi 5 cm) se volně vznáší uvnitř vertikální dutiny v elektromagnetu. Dole: Žába, která se naučila létat. Tento obrázek stále slouží jako symbol ukazující, že magnetismus „nemagnetických věcí“, včetně lidí, není tak zanedbatelný. Za tento experiment jsme spolu s Michaelem Berrym dostali v roce 2000 Ig-Nobelovu cenu³. Nejdříve se nás zeptali, zda se odvážíme tuto cenu přijmout, a já jsem hrdý na náš smysl pro humor a skromnost, že jsme souhlasili.

páteční noci“. Je to ovšem termín nepřesný. Žádnou seriózní práci nemůžete udělat přes noc. Je k tomu obvykle třeba mnoho měsíců přemýšlení a prokousávání se relevantní literaturou, aniž by byla na obzoru jasná představa. Nakonec získáte cit – spíše než nějakou ideu – pro to, co by bylo zajímavé prozkoumat. Pak se o to pokusíte a obvykle neuspějete. Případně se můžete pokusit ještě jednou. V každém případě se musíte v určitém okamžiku rozhodnout (a to je na tom nejtěžší), zda má smysl pokračovat, nebo prostě ztráty odepsat a přemýšlet o jiném experimentu. To všechno se odehrává mimo hlavní proud vašeho výzkumu a zaujímá jenom zlomek vašeho času a mozkové kapacity.

³ Pozn. překladatele: **Ig-Nobelovy ceny** (z anglického *ignoble* – pokleslý, opovrženímhodný, neurozený) jsou americkou parodií na Nobelovy ceny a jsou udělovány každoročně začátkem října za deset neobvyklých nebo triviálních počinů ve vědeckém výzkumu. Údajným cílem této akce je „nejdříve lidi rozesmát a pak je přinutit přemýšlet“. Organizaci se věnuje humorný vědecký časopis *Annals of Improbable Research* (AIR) a ceny uvádí skupina, která zahrnuje nobelovské laureáty, při ceremonii v Sandersově sále Harvardovy univerzity. Laureáti pak uspořádají na MIT sérii přednášek pro veřejnost.



»
Nejprekvapivější
je, že neúspěch
se někdy
nedostavil. «

Již v Nijmegenu jsem začal používat podobných „postranních“ úvah jako témat projektů pro své studenty a doktorandy; a studenty vždy vzrušovalo kupovat si zajíce v pytli. Košta Novoselov, který přijel do Nijmegenu jako doktorand v roce 1999, se mnoha takových projektů účastnil. Nikdy netrvaly déle než několik měsíců, aby se neohrozila disertace či postup v kariéře. Ačkoli nadšení nevyhnutelně vyprchávalo, když se projekt blížil svému konci a předpokládaný neúspěch se zhmotnil, někteří studenti se mi později svěřili, že tyto badatelské odskoky byly pro ně neoceňitelnou zkušeností.

Nejprekvapivější je, že neúspěch se někdy nedostavil. Páska „Gekon“ (*Gecko tape*) je jedním takovým příkladem. Snad náhodou se mi do ruky dostal článek popisující mechanismus skrývající se za úžasnou šplhací schopností gekonů [12]. Fyzikální princip je poměrně prostý. Gekon má prsty pokryté drobnými štětinkami (*setae*). Každá štětinka je k blízkému povrchu přitahována nepatrnou van der Waalsovou silou (řádu nN), ale miliardy štětinok dohromady vytvoří již takovou přitažlivou sílu, která stačí na to, aby se gekon udržel na jakémkoli povrchu, dokonce i na skleněném stropě. Moji pozornost přilákaly především rozměry gekonových štětinok. Jejich průměr je submikronový, což je v mezoskopické fyzice standardní velikost. Když jsme si s touto myšlenkou asi rok pohrávali, navrhli jsme se Sergejem Dubonosem postup, jak vyrobit materiál, který by gekonovy chlupaté nožičky napodobil. Sergej připravil asi čtvereční centimetr pásky, která vykazovala pozoruhodnou adhezi [13]. Bohužel tak dobře jako gekonovy nožičky náš materiál nefungoval a po několika aplikacích se zcela zničil. I tak to ale byl experiment prokazující správnost koncepce, který inspiroval další práce na tomto poli. Doufejme, že jednoho dne někdo přijde na způsob, jak replikovat hierarchickou strukturu gekonových štětinok a jejich samočisticí mechanismus. Pak se může páska Gekon začít prodávat.

Je lepší se mýlit, než být nudným

Když jsem se připravoval na přednášku ve Stockholmu, sestavil jsem si seznam svých experimentů páteční noci. Teprve tehdy jsem si uvědomil ohromující skutečnost. V období asi patnácti let se takových experimentů uskutečnilo asi pětadvacet a, jak se dalo čekat, většina dopadla špatně. Byly však mezi nimi tři úspěšné: levitace, páska Gekon a grafén. To dává vynikající procento úspěšnosti: více než 10%. Kromě toho jich pravděpodobně bylo několik jen „těsně vedle“. Jednou jsem si například přečetl článek [14] o gigantickém diamagnetismu ve slitinách FeGeSeAs, který byl interpretován jako známka vysokoteplotní supravodivosti. Požádal jsem Lamarche o vzorky a dostal jsem je. K ověření gigantického diamagnetismu jsme s Kostou použili balistickou Hallovu magnetometrii, ale nenašli jsme nic, dokonce ani při 1 K. To se stalo v roce 2003, dlouho před objevem supravodivosti v pnictidech⁴ železa, a já dodnes nevím, jestli tam nebyly nějaké malé inkluze supravodivého materiálu, které naší metodě unikly. Dalším „těsně vedle“ byl pokus o detekci „tlukotu srdce“ jednotlivých živých buněk. Napadlo nás použít 2DEG křížové Hallovy sondy jako ultracitlivé elektrometry k detekci elektrických signálů spojených s fyziologic-

kou aktivitou jednotlivých buněk. I když jsme žádný „tlukot srdce“ nedetekovali, pokud buňka žila, náš senzor zaznamenal velké napěťové impulzy, když vydechla naposled – po přidání alkoholu do roztoku [15]. Toto „těsně vedle“ dnes připisují nemoudrému použití kvasinek, což jsou mikroorganismy velmi líné (*dormant*). Čtyři roky nato byly podobné pokusy prováděny s embryonálními buňkami, a – jaké překvapení – pomocí grafénových senzorů; tentokrát byla detekce jejich bioelektrické aktivity úspěšná [16].

Upřímně si však myslím, že zmíněnou úspěšnost nelze vysvětlit tím, že by moje „postranní“ myšlenky byly nějak mimořádně dobré. Pravděpodobnější je, že hledat v nových směrech, byť náhodně, se vyplatí více, než se obecně předpokládá. Pravděpodobně kopeme stále hlouběji v osvědčených oborech a zůstává po nás mnoho neprobádaných věcí, jen o pár kopnutí dál. Jestliže se odvážíme to zkusit, odměna není zaručená, přinejmenším je to však dobrodružství.

Manchesterská dálnice⁵

S mezoskopickou supravodivostí, diamagnetickou levitací a čtyřmi články v *Nature* v kapse jsem byl v roce 2000 již dobře vybaven k tomu, abych mohl zažádat o řádnou profesuru. Kolegové byli poněkud překvapeni, že jsem si vybral univerzitu v Manchesteru a odmítl řadu jiných, zdánlivě prestižnějších nabídek. Důvod byl prostý. Mike Moore, předseda nomináčního výboru, znal moji ženu Irinu jako velmi úspěšnou postdoktorandku v Bristolu, spíše než jako moji spoluautorku a laborantku v Nijmegenu, kde učila na částečný úvazek. Navrhoval, abychom se s Irinou ucházeli o místa přednášejících, což by profesuru podpořilo. Po šesti letech v Nizozemsku mě ani ve snu nenapadlo, že by manželé mohli oficiálně pracovat spolu. To byl ten rozhodující faktor. Oceňovali jsme nejen možnost vyřešit náš problém dvojí kariérou, ale dojalo nás, že na tom záleželo i našim budoucím kolegům.

A tak jsem se počátkem roku 2001 stal držitelem několika polorozpadlých místností, plných bezcenného zastaralého vybavení, a 100 000 £ jako startovního. Kromě zkapařovače helia jsem nemohl využívat žádná centrální zařízení. Žádný problém. Použil jsem stejnou metodu jako v Nijmegenu a dal dohromady pomoc z několika jiných míst, především od Sergeje Dubonose. Laboratoř se překvapivě rychle dávala do pořádku. Do půl roku jsem dostal svůj první grant – 500 000 £, který mi pomohl vybavit laboratoř základním zařízením. I když byla Irina zaměstnána naší roční dcerou, dostala o několik měsíců později také svůj. Pozvali jsme Kostu, aby se k nám připojil jako vědecký pracovník (oficiálně byl registrován jako doktorand v Nijmegenu až do roku 2004, kdy tam obhájil svoji disertaci). A naše skupina začala produkovat výsledky, které vedly k novým grantům, a ty zase k novým výsledkům.

Do roku 2003 jsme publikovali několik kvalitních článků v *Nature*, *Nature Materials* a *Physical Review Letters* a pokračovali v posilování naší laboratoře novými přístroji. A navíc, díky grantu ve výši 1,4 milionu £ (plán financování výzkumné infrastruktury,

5 Pozn. překladatele: V originále „Mancunian way“. Tímto názvem se označuje dálnice A57(M), zčásti visutá, procházející Manchesterem v těsné blízkosti obou univerzitních kampusů (*University of Manchester* a *Manchester Metropolitan University*). Mancunium je středověký latinský název pro Manchester.

4 Pozn. překladatele: Pnictidy je obecný název pro binární sloučeniny kovů s prvky V. hlavní skupiny periodické tabulky (N, P, As, Sb a Bi).



který měl na starosti tehdejší ministr pro vědu David Salisbury) jsme s Erniem Hillem z Centra počítačových věd v Manchesteru ustavili Centrum pro mezoskopickou vědu a nanotechnologii. Místo abychom utráceli z nebe spadlé peníze za cihly a maltu, použili jsme stávající čisté prostory ($\sim 250 \text{ m}^2$) v centru počítačových věd. V těchto místnostech bylo zastaralé vybavení, které jsme vyhodili a nahradili nejmodernějšími přístroji pro mikrotechnologie, včetně nového systému litografie pomocí elektronového svazku. Spolu s Erniem jsme nejpyšnější na to, že naše centrum od roku 2003 trvale produkovalo nové struktury a součástky, ačkoli mnohé skupiny po celém světě měly dražší vybavení. Nemáme tady koně pro výstavy, ale spíše tažnou kobylu, která pracovala opravdu tvrdě.

Kdykoli popisují tuto skutečnost svým zahraničním kolegům, je pro ně těžko uvěřitelné, že je možné postavit plně funkční laboratoř a mikrotechnologickou linku za méně než tři roky, aniž bychom měli k dispozici astronomickou startovací sumu. Nemít svou vlastní zkušenost, také bych tomu nevěřil. Vše šlo neuvěřitelně rychle. Univerzita nás podporovala, ale můj největší dík za účinnou pomoc patří především britské Národní radě pro výzkum v technických a fyzikálních vědách (EPSRC – *Engineering and Physical Sciences Research Council*). Grantový systém je demokratický a není xenofobní. Vaše postavení v akademické hierarchii či partě starých kamarádů hraje při posuzování (*peer review*) naprosto minimální roli. Ve skutečnosti jsou prostředky přidělovány na základě dosažených výsledků, ať už to v různých oborech znamená cokoli, a podporu obvykle dostanou ti badatelé, kteří pracují efektivně a tvrdě. Žádný systém ovšem není dokonalý a vždy můžeme doufat v nějaký lepší. Mohu-li parafrázovat Winstona Churchilla: „S výjimkou všech ostatních zemí, které znám, má Spojené království nejhorší systém podpory výzkumu.“

Tři malé obláčky

Když se formovala naše laboratoř a Nanotechnologické centrum, měl jsem trochu volného času k přemýšlení o tom, kam zaměřit nový výzkum. V té době také došlo k nezdařeným pokusům s páskou Gekon, kvasinkami a kvazipnictidy. A také Sergej Morozov, vědecký pracovník z Černogolovky, který byl později pravidelným hostem a neocenitelným spolupracovníkem, promarnil své první dvě návštěvy na studium magnetické vody. Na podzim roku 2002 přijel náš první doktorand, Da Jiang, a já jsem pro něj potřeboval najít vhodný projekt. Bylo jasné, že musí dostat několik měsíců na to, aby se naučil anglicky a seznámil se s laboratoří. Pro začátek jsem mu proto navrhl nový „vedlejší“ experiment. Šlo o to, připravit „co možná nejtenčí“ grafitové vrstvy, a v případě úspěchu jsem slíbil, že budeme potom studovat jejich „mezoskopické“ vlastnosti. Když jsem se nedávno snažil analyzovat, kde se ten nápad vzal, vzpomněl jsem si na tři nepěkně zformované „myšlenkové obláčky“.

Jedním z těch obláčků byl koncept „kovové elektroniky“. Jestliže přiložíme elektrické pole ke kovu, změní se počet nositelů náboje poblíž povrchu, takže lze očekávat, že se změní také jeho povrchové vlastnosti. Tak funguje moderní polovodičová elektronika. Proč nepoužít kov místo křemíku? Ještě jako student jsem chtěl použít elektrického polního jevu a rentgenové analýzy k indukovaní a detekci změn v mřížkové konstantě.

Bylo to naivní, protože jednoduchý odhad ukazoval, že jev bude zanedbatelný. Žádné dielektrikum nepřipustí pole mnohem větší než 1 V/nm , čemuž odpovídá maximální změna koncentrace nositelů náboje n na povrchu kovu asi 10^{14} cm^{-2} . Typický kov (např. Au) obsahuje $\sim 10^{23}$ elektronů na cm^3 a dokonce i pro vrstvu tenkou pouhých 1 nm tomu odpovídá relativní změna n a vodivosti řádu $\sim 1\%$, pomineme-li mnohem menší změny v mřížkové konstantě.

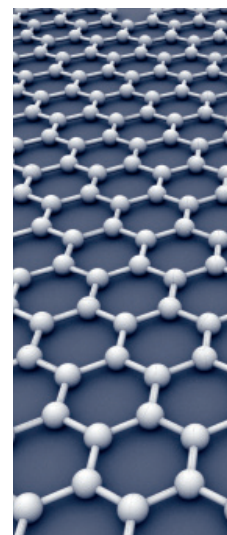
Již dlouho předtím se mnoho badatelů snažilo o detekci polního jevu (EFE – *electric field effect*) v kovech. První zmínka se datuje již v roce 1902, krátce po objevu elektronu. J. J. Thomson (Nobelova cena za fyziku, 1906) tehdy navrhl Charlesi Mottovi, otci Nevillea Motta (Nobelova cena za fyziku, 1977), aby se poohlédl po EFE v tenkých kovových vrstvách, ale nic se nenašlo [17]. První pokus o měření EFE v kovu je zaznamenán v odborné literatuře z roku 1906 [18]. Na místě normálního kovu si lze také představit polokovy jako např. bismut, grafit nebo antimon, které mají mnohem nižší koncentraci nositelů. Během minulého století se mnozí badatelé zabývali vrstvami Bi ($n \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), pozorovali však jen malé změny jejich vodivosti [19, 20].

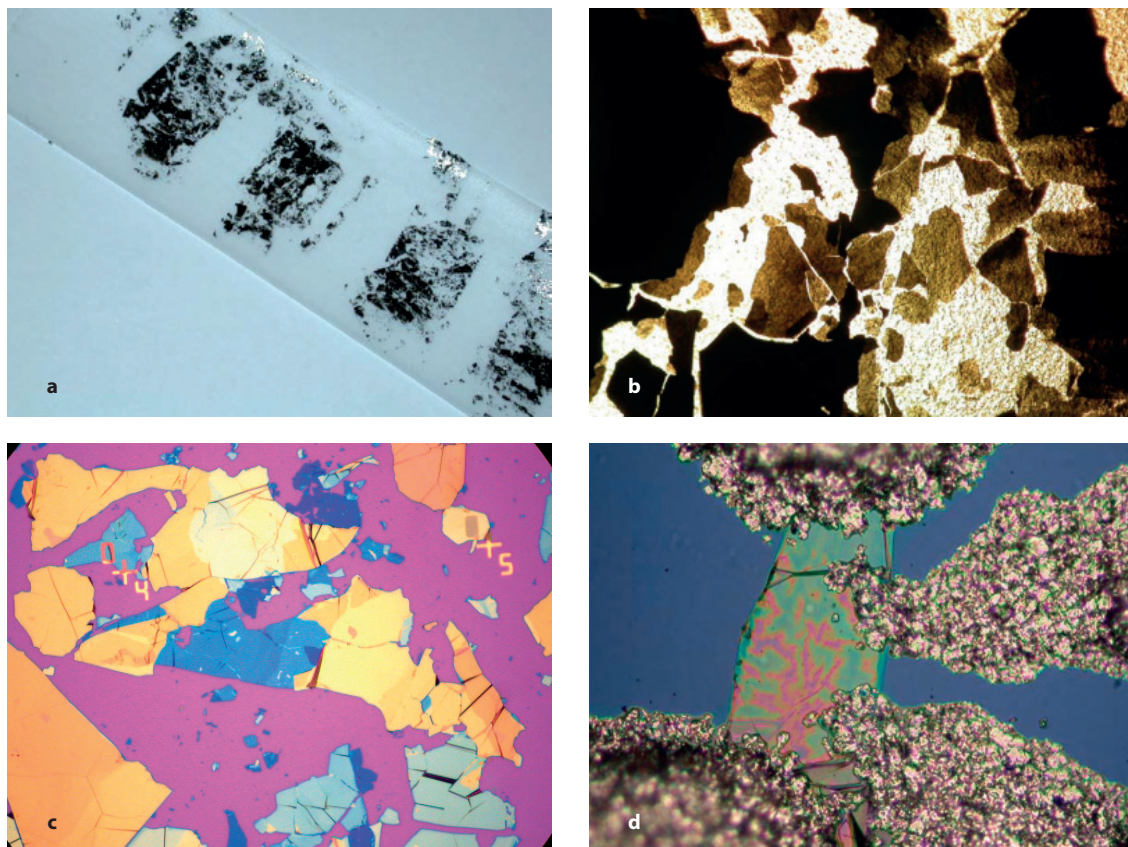
Byl jsem s tímto výzkumem seznámen a se zkušenostmi s heterostrukturami GaAlAs jsem se průběžně, byť jen občas, poohlížel po jiných kandidátech, zejména po ultratenkých supravodičích, v nichž může být polní jev zesílen v blízkosti supravodivého přechodu [21, 22]. V Nijmegenu bylo jednou mé nadšení vyvoláno zprávou, že pomocí epitaxe z elektronových svazků (MBE) byly na heterostrukturách GaAlAs připraveny vrstvy Al tenké asi 1 nm , ale po odhadu možných efektů jsem usoudil, že šance na úspěch jsou tak malé, že to za pokus nestojí.

Uhlíkové nanotrubičky byly druhým obláčkem, který nade mnou visel koncem devadesátých let minulého století a začátkem století jednadvacátého. To byla léta, kdy uhlíkové nanotrubičky byly na vrcholu své slávy. Žil jsem tehdy v Nizozemsku a slyšel jsem přednášky Ceese Dekkera a Lea Kouwenhovena a také jsem četl články Thomase Ebbesena, Paula McEueny, Sumio Iijimy, Pheadona Avourise a dalších. Tyto mimořádně krásné výsledky ve mně pokaždé nevyhnutelně nastartovaly touhu, abych se do tohoto oboru také pustil. Bylo však příliš pozdě a potřeboval jsem najít jinou perspektivu, stranou valícího se stáda.

A ten třetí obláček? Četl jsem přehledový článek od Millie Dresselhausové o interkalačních sloučeninách grafitu [23], který jasně ukazoval, že i po několika desetiletích zůstává grafit materiálem, jemuž se málo rozumí, zejména jeho elektronovým vlastnostem. Tento vlivný článek mě vedl k tomu, abych si literaturu o grafitu pečlivěji prozkoumal. Přitom jsem narazil na články od Pabla Esquinaziho a Jakova Kopeleviče, kde byl uváděn feromagnetismus, supravodivost a přechod kov-izolátor, a to vše ve starém dobrém grafitu a při pokojové teplotě [24, 25]. Tyto provokativní články ve mně zanechaly jasný pocit, že grafit opravdu stojí za to, abych se na něj podíval zblízka.

Všechny tři myšlenkové obláčky (a možná ještě něco, nač si už nemohu vzpomenout) jaksi směřovaly do projektu mého doktoranda Da Jianga. Uvědomil jsem si, že pokud se nám podaří připravit tenké vrstvy grafitu místo Bi, mohly by vykazovat polní jev a případně nějaké další zajímavé vlastnosti, podobné těm, které nacházíme v nanotrubičkách. V případě nejhorší-





Obr. 2 Z dnešního pohledu je snadné připravit tenké krystaly grafitu. **a** – Zbytky HOPG, které ulpěly na izolipě. **b** – Některé krystaly jsou průhledné, pozorujeme-li je v optickém mikroskopu nebo jen lupou. **c** – Po přenesení na oxidovaný plátek křemíku mají krystaly různé odstíny modré barvy. **d** – Jedna z našich prvních součástek vyrobená pomocí „tkaničky do bot a pečecního vosku“: v tomto případě tedy pinzety, párátko a stříbrné pasty.

ho scénáře by byly naše mezoskopické vzorky monokrystalické, a to by mohlo pomoci vysvětlit kontroverze v grafitu. Proč si v tomto směru několik měsíců trochu nezašfourat, napadlo mne.

Legenda o izolipě

K přípravě tenkých grafitových vrstev jsem Daovi dal tabletku pyrolytického grafitu o tloušťce několika milimetrů, průměru asi jeden palec, a navrhl jsem mu použít leštičící stroje. Měli jsme jeden takový skvělý, který umožňoval dosáhnout submikronových tloušťek. Za několik měsíců prohlásil Da, že už to má hotové, a ukázal mi malou šupinku grafitu na dně Petriho misky. Podíval jsem se na ni optickým mikroskopem a po zaostření na horní a dolní povrch jsem odhadl, že šupinka může mít tloušťku asi 10 mikrometrů. Příliš tlustá, řekl jsem si a navrhl použít jemnější leštičící suspenzi. Ukázalo se však, že Da odleštil celý zbytek tablety, takže mu zbyla jen tato šupinka. Byla to vlastně moje chyba: později Da úspěšně složil doktorát, ale tehdy to byl pouze nový student s obrovskou jazykovou bariérou. Navíc jsem mu omylem dal grafit o vysoké hustotě místo vysoce orientovaného pyrolytického grafitu (HOPG – *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*), jak jsem zamýšlel. Grafit o vysoké hustotě se nerozpadá tak snadno jako HOPG.

Oleg Škljarevkij, vědecký pracovník z ukrajinského Charkova, pracoval poblíž a musel vyslechnout typický proud mých sarkastických poznámek – tentokrát o odleštění celé hory ve snaze získat zrnko písku. Oleg byl odborníkem na rastrovací tunelovou mikroskopii (STM – *Scanning Tunneling Microscopy*) a pracoval na projektu, který se později ukázal jako další můj

špatný „nápad páteční noci“. Skočil mi do řeči a přinesl kousek izolipy, na níž ulpěly grafitové vločky. Údajně právě vyšfoural ten kousek z odpadkového koše. HOPG je vskutku standardním referenčním vzorkem pro STM a čerstvá grafitová plocha se obvykle připravuje odstraněním povrchové vrstvy pomocí izolipy. Tuto metodu jsme používali již léta, nikdy jsme se však pečlivě nepodívali na to, co se zahazovalo spolu s páskou. Prohlédl jsem si mikroskopem zbytky grafitu na pasci a našel jsem kousky mnohem tenčí, než byla Daova šupinka. Teprve potom jsem si uvědomil, jak to bylo ode mne hloupé, když jsem navrhoval použít leštičku. Leštění je mrtvé, ať žije izolipa!

Tento okamžik ještě nebyl tím pravým „průlomem“, ale začínalo to vypadat slibně a bylo třeba zatáhnout do toho více lidí. Oleg neměl chuť přidat se dobrovolně ještě k dalšímu projektu, ale Košta ano. „Dobrovolně“ asi není to správné slovo. V naší laboratoři bylo vítáno, aby se každý mohl volně pohybovat a účastnit se práce na jakémkoli projektu, kterého se mu zachtělo. V té době pracoval Košta na jednom projektu z feromagnetismu, který se velmi hezky rozvíjel [26]. Byl také takovým našim „správcem“, když se něco nedařilo, zejména s přístrojovou technikou. Pokud jde o mne, tehdy jsem několik hodin denně trávil v laboratoři přípravou vzorků, měřeními a analyzováním výsledků. Teprve po roce 2006 se ze mne stal stroj na psaní článků kombinovaný s analyzátozem dat; vždy jsem miloval to druhé, ale nenáviděl psaní článků. Bohužel však žádná laboratoř nemůže přežít bez svého Shakespeara.

S Kostou jsme se rozhodli ověřit elektrické vlastnosti grafitových šupinek na izolipě a k tomu účelu se Košta snažil přenést je na sklíčka, zpočátku jen pomo-



cí pinzety. Maje stále na mysli svou původní motivaci, po několika dnech jsem dodal oxidované křemíkové destičky, abych je mohl použít jako substráty a detekovat EFE. A tak došlo k nečekanému překvapení. Po přenesení tenkých fragmentů grafitu na tyto destičky jsme mohli pozorovat interferenční barvy, které ukazovaly, že některé z našich fragmentů jsou opticky průhledné. Navíc nám barvy poskytly velice intuitivní možnost, jak posoudit, které kousky byly tenké (obr. 2c). Rychle jsme zjistili, že některé z nich měly tloušťku pouhých několik nanometrů. To byl náš první skutečný úspěch.

Okamžik Heuréka!

V literatuře o grafénu, zvláště pak v populárních článkách, je kladen velký důraz na použití izolepy, která je oslavována jako nástroj umožňující izolaci a identifikaci ultratenkých grafitových vrstev a grafénu. Pro mne to znamenalo významný pokrok, ne však ještě okamžik objevu. Naším cílem vždy bylo najít nějakou vzrušující fyziku spíše než pouze mikroskopem pozorovat ultratenké vrstvy.

Několik dní potom, co Oleg navrhl použít izolepu, již Kořta používal stříbrnou pastu k přípravě elektrických kontaktů na grafitových vrstvách přenesených z izolepy. K našemu překvapení se vrstvy ukázaly jako velice vodivé, a dokonce i nanosené stříbrné kontakty vykazovaly rozumně nízký elektrický odpor. Mohli jsme již tedy studovat elektronové vlastnosti, měli jsme však pocit, že je ještě předčasně dávat naše nepěkně vyhlížející součástky (obr. 2d) do kryostatu k vlastním měřením. Jako další krok jsme přiložili napětí: nejdříve ke skleněné podložce a o něco později ke křemíkovému plátku tvořícímu spodní hradlo, abychom otestovali polní jev. Na obrázku 2 je fotografie jedné z našich prvních součástek. Střední část tvoří krystal grafitu o tloušťce ~20 nm, jehož příčný rozměr je srovnatelný s průměrem lidského vlasu. Přenést krystal pinzetou na sklíčko a pak připravit čtyři kontakty těsně od sebe vzdálené, pouze pomocí párátko a stříbrné pasty, představuje nejvyšší stupeň experimentální zručnosti. Dnes jen nemnoho badatelů má natolik zručné prsty, aby mohli takové vzorky připravit. Vyzývá čtenáře, aby si svoji vlastní zručnost na podobném příkladu otestovali!

První ručně zhotovená součástka na sklíčku vykazovala zřetelný polní jev, takže bylo možné měnit její elektrický odpor o několik procent. Může se to zdát málo a nepříliš významné, ale vědom si toho, jak bylo dosud obtížné EFE vůbec detekovat, byl jsem přímo šokován. Jestliže tyto ošklivé součástky, ručně připravené z velkých a tlustých destiček, vykazovaly polní jev, napadlo mne, co by se asi stalo, kdybychom použili naše nejtenčí krystalky a aplikovali na nich úplný arzenál mikromechanických přístrojů. V hlavě se mi rozjasnilo, že jsme narazili na něco opravdu vzrušujícího. To byl můj okamžik Heuréka.

To, co následovalo, už nebyla náhodná procházka. Od tohoto okamžiku bylo jen logické pokračovat stejnou cestou a zdokonalit proceduru oddělování vrstev, a tak nalézat stále tenčí a tenčí krystaly a připravovat stále lepší a lepší součástky, což jsme také dělali. Bylo to nesmírně náročné, ale také neuvěřitelně rychlé, podle toho, jak to kdo posuzuje. Trvalo několik měsíců, než jsme se naučili identifikovat monovrstvy pomocí optické mikroskopie a mikroskopie atomových sil (AFM – *Atomic Force Microscopy*). Pokud jde o mikrotechnolo-

gii, začali jsme k přípravě vlastních Hallových trámek používat litografii elektronovým svazkem a kontakty jsme vyráběli napařováním kovů spíše než s pomocí stříbrné pasty. Vývoj mikrotechnologie vedl Dubonos za pomoci svého doktoranda Anatolie Firsova. Zpočátku používali technologické zázemí v Černogolovce, ale když se náš nový postdoktorand Yuan Zhang dokonale seznámil s litografickým systémem nedávno instalovaným v našem Nanotechnologickém centru, celá procedura se opravdu zrychlila.

Přechod od multivrstev k monovrstvám a od ruční přípravy k litografii byl koncepčně jednoduchý, nikoli však přímočarý. Mnohokrát jsme se odchýlili a vyplývali mnoho úsilí na myšlenky, které nás jen zavedly do slepých uliček. Příkladem velkých plánů, které nikdy nevyšly, byl nápad použít k přípravě Hallových trámek plazmového leptání grafitových destiček, z nichž by se pak štípáním připravily součástky požadovaného tvaru – alespoň jsem si to tak představoval. Později jsme se museli vrátit k neopracovanému grafitu. Počáteční problémy, s nimiž jsme se tehdy potýkali, lze také ilustrovat na skutečnosti, že jsme původně věřili, že Si destičky by měly být opatřeny vrstvou oxidu o velmi přesně definované tloušťce (na několik nm), abychom mohli lovit monovrstvy. Dnes už umíme najít grafén prakticky na libovolném substrátu. Velikosti krystalů také vzrostly – od několika mikronů až téměř k milimetru – a to jen doladěním procedur a použitím grafitu z různých zdrojů.

Nejdůležitější částí naší zprávy z roku 2004 [27] byla elektrická měření a ta vyžadovala hodně práce. Po několika měsících měřili Kořta a Sergej Morozov od rána do večera. Já jsem tam byl také, abychom diskutovali a analyzovali surová data, jakmile se objevila na displeji. Zpětná vazba na naše kamarády z mikrotechnologie byla téměř okamžitá. Jako vždy při setkání s novým systémem se neví, co lze očekávat, a proto jsme v těchto prvních experimentech museli být zvláště pečliví. Zavrhl jsem všechny křivky, které se nereprodukovaly na mnoha součástkách a ve snaze vyhnout se jakýmkoli předčasným závěrům jsme studovali více než padesát ultratenkých součástek. Byly to roky tvrdé práce vměstnané do pouhých několika měsíců, ale vzrušovalo nás, jak se naše součástky stále zlepšovaly, a tak jsme mohli pracovat 24 × 7 hodin v týdnu, což znamenalo typicky čtrnáctihodinové směny bez přestávky na víkend.

Než skončil rok 2003, měli jsme již spolehlivý experimentální obrázek situace, který byl zralý na publikaci. Mezi tímto okamžikem a dnem, kdy byl náš článek přijat do časopisu *Science*, je dlouhý odstup. Oněch devět měsíců zabraly zoufalé snahy publikovat výsledky v nějakém vysoce kvalitním časopise. Průběžně jsme přidávali data a zdokonalovali jejich prezentaci. Irinina pomoc byla v tomto náročném procesu nenahraditelná, což mohou plně ocenit jen ti čtenáři, kteří někdy v takových prestižních časopisech publikovali. Nejdříve jsme poslali rukopis do *Nature*. Byl zamítnut a po doplnění dalších informací vyžádaných recenzentem byl zamítnut znovu. Podle jednoho recenzenta naše zpráva „nepředstavovala dostatečný vědecký pokrok“. Posuzovatelé v *Science* byli velkorysejší (či snad kompetentnější?) a naše prezentace byla mezitím lépe „vypulírována“. Ohlédnou-li se zpět, zdá se mi, že jsme si mohli ušetřit čas i nervy a poslat článek do méně prestižního časopisu, byť jsme všichni cítili, že naše výsledky jsou

» Nejdříve jsme rukopis poslali do *Nature*, kde byl zamítnut. «



» Vědecká literatura je plná skvělých nápadů, které nefungovaly. «

převratné. Čtenáři, kteří aspirují na publikaci v těchto superčasopisech a jejich články jsou recenzenty odmítnuty, si tuto historiku mohou vyložit jako povzbuzení: Jejich články jim také mohou přinést cenu!

Vzdorující existenci

Jedním z nejpřekvapivějších výsledků naší zprávy do *Science* bylo pozorování, že i po izolaci zůstávají atomové roviny spojitě a vodivé za běžných podmínek. I z dnešního pohledu je zde mnoho důvodů k překvapení.

Zprvce, po mnoho desetiletí studovali badatelé ultratenké vrstvy a jejich kolektivní zkušenost dokazuje, že spojitě monovrstvy prakticky nelze připravit (viz např. [28, 29]). Pokuste se napařit kovovou vrstvu tenkou jen několik nm a zjistíte, že je nespojitá. Materiál koaguluje do droboučkových ostrůvků. Tento proces, nazvaný ostrůvkový růst, je univerzální a je důsledkem skutečnosti, že systém se snaží minimalizovat svoji povrchovou energii. I když použijeme epitaxní substráty, které poskytují interakci působící proti příspěvku povrchové energie, a ochladíme je na teplotu kapalného helia, což zabrání migraci deponovaných atomů, je obtížné najít správné podmínky k tomu, aby vznikly spojitě vrstvy o tloušťce řádu nanometrů, nejkoli monovrstvy [28, 29].

Druhým důvodem k překvapení je, že teorie nám jednoznačně říká, že izolovaný plátek grafénu by měl být termodynamicky nestabilní. Výpočty ukazují, že „grafén je nejméně stabilní struktura [uhlíku] až do asi 6 000 atomů“ [30]. Dokud počet atomů v systému nepřesahuje ~24 000 atomů (tj. plochý plátek o průměru ~25 nm), jsou různé 3D konfigurace energeticky výhodnější než dvojrozměrná (2D) geometrie [30, 31]. Pro větší velikosti ukazuje teorie opět, že grafén je nestabilní, tentokrát však vůči sbalení. Tyto výpočty jsou specifické pro uhlík, ale fyzika za tím vším je pojmově spjata s mechanismem povrchové energie, který vede k ostrůvkovitému růstu.

Zatřetí, 2D krystaly nelze pěstovat izolovaně, bez epitaxního substrátu, který zajistí dodatečnou atomovou vazbu. To vyplývá z Landauova-Peierlsova argumentu, dokazujícího, že hustota tepelných fluktuací pro 2D krystal v 3D prostoru s rostoucí teplotou diverguje [1]. Ačkoli je divergence pouze logaritmická, růst krystalu normálně vyžaduje vysokou teplotu, aby atomy byly dostatečně pohyblivé. Z toho vyplývá měkčí krystalová mřížka s malou pevností ve stříhu. Kombinace obou podmínek omezuje možnou velikost L dvojrozměrných atomových krystalů. Charakteristickou délkou lze odhadnout jako $L \sim a \cdot \exp(E/T_G)$, kde $a \sim 1 \text{ \AA}$ je mřížková konstanta, $E \sim 1 \text{ eV}$ je atomová vazební energie a T_G je teplota růstu. Tuto úvahu nelze aplikovat na grafén při pokojové teplotě, pro níž bychom dostali astronomickou velikost. T_G je obvykle srovnatelná s vazební energií, což způsobí, že mechanismus vedoucí k neuspořádání je irelevantní při mnohem nižších teplotách. Připomínáme však, že v principu může spontánní uspořádání umožnit růst grafénu při pokojové teplotě, ale dosud se to podařilo pouze pro grafénové plátky o velikosti řádu nanometrů [34].

Čtvrtým a pravděpodobně nejdůležitějším důvodem k překvapení je skutečnost, že grafén zůstává za normálních podmínek stabilní. Povrchy materiálů mohou reagovat se vzduchem a vlhkostí a monovrstva grafénu nemá jeden, nýbrž dva povrchy, a je proto re-

aktivnější. Výzkum ve fyzice povrchů vyžaduje ultravakuové aparatury a často teploty kapalného helia, aby povrchy byly stabilní a prostě reaktivních látek. Zlato je kupříkladu jedním z nejinertnějších materiálů v přírodě, ale i u něj je obtížné zabránit tomu, aby jeho povrchové vrstvy nebyly na vzduchu částečně oxidované. Jaké jsou šance, že monovrstva vystavená běžným podmínkám zůstane nekontaminována?

Grafén všechny takové úvahy ignoruje. Je poučné analyzovat, proč tomu tak je. Zprvce, jakákoli metoda přípravy grafénu začíná s 3D růstem, nikoli s 2D. Grafénové pláty se původně utvářejí buď v objemu nebo na povrchu epitaxního substrátu, což utlumí divergující tepelné fluktuace. Tato interakce může být poměrně slabá, jako v případě grafénu pěstovaného na grafitu [35], je však všudypřítomná. To umožňuje grafénu obejít Landaův-Peierlsov argument a také vyhnout se koagulaci do ostrůvků a 3D uhlíkových struktur. Zadrhé, oddělování či uvolňování grafénu od substrátu se obvykle provádí při pokojové teplotě, takže energetické bariéry zůstávají dostatečně vysoké. To zase umožňuje atomovým rovinám setrvat v izolovaném, nezkroutěném tvaru i bez jakéhokoli substrátu [36], i když je to energeticky nevýhodné. Při umístění na substrát stačí van der Waalova interakce zabránit tomu, aby se plát grafénu svinul. Zatřetí, grafit je chemicky ještě inertnější než zlato a při pokojové teplotě reaguje se vzduchem a jinými polutanty jen nepatrně, aniž by se narušila jeho krystalová mřížka a vysoká vodivost [37, 38]. K ireverzibilnímu poškození grafénu na vzduchu dochází až při teplotách dvakrát vyšších než pokojová. Zdá se, že naše běžné podmínky jsou dostatečně příznivé k tomu, aby krystalová mřížka grafénu přežila.

Rekviem za skvělé nápady

Vědecká literatura je plná skvělých nápadů, které nefungovaly. Pátrat po nich v literatuře není vůbec dobrý nápad. Na začátku nového projektu obvykle stačí projít několik dobrých přehledů k tomu, abychom se ujistili, že nebudeme znovu vynalézat kolo. Ale tato alternativa může být vpravdě škodlivá. Setkal jsem se s mnoha nadějnými výzkumníky, kterým se později nepodařilo naplnit naděje v ně vkládané, protože vyplývali čas na pátrání v literatuře, místo aby jej využili k pátrání po nových jevech. A navíc, po měsících rešerší došli nevyhnutelně ke stejným závěrům: vše, co plánovali, již bylo uděláno. Proto neviděli žádný důvod, proč vyzkoušet své vlastní nápady, a tak začali znovu hledat v literatuře. Je třeba si uvědomit, že nápady nejsou nikdy nové. Jakkoli skvělá, každá myšlenka je vždy založena na předchozích znalostech a při tolika chytrých lidech kolem je velká šance, že někdo někde někdy již o něčem podobném přemýšlel. To by však nemělo být použito jako omluva za to, že se sami o něco nepokusíme, protože lokální okolnosti a přístrojová technika se s časem mění. Nové technologie nabízejí rozumnou šanci na to, že staré nápady mohou nepředvídaně dobře zafungovat, až na ně příště přijde řada.

V letech 2002–2003 stačilo splýnutí myšlenkových obláček, které bych vůbec nenazval skvělými nápady, k zahájení projektu. Posloužily nám také jako Ariadnina nit a pomohly nám zvolit konkrétní správnou cestu. Rešerše v literatuře následovaly ve správném pořadí, poté co jsme zhruba prozkoumali novou oblast výzkumu, a zvláště když byly výsledky připravovány k publikaci. Vedle literatury vztahující se k našim



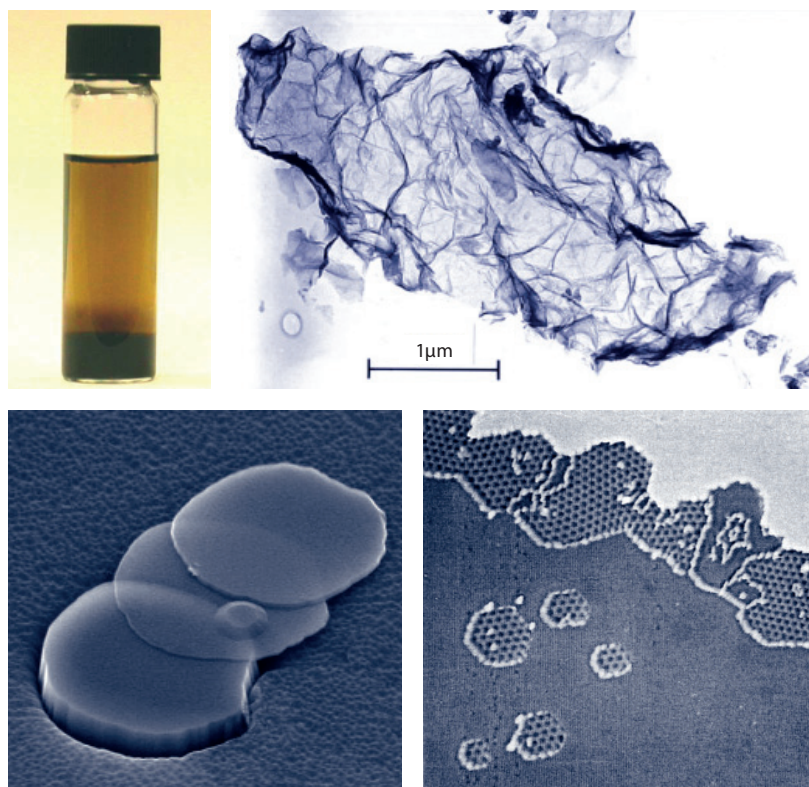
myšlenkovým obláčkům citoval náš článek v *Science* problémy přípravy izolovaných 2D krystalů, jejich termodynamickou nestabilitu, pozorování nanosvinutí a články o epitaxním růstu. Tyto reference byly důležité, abychom ukázali experimentální pokrok, kterého jsme dosáhli. První přehled předchozí literatury byl uveden v našem článku z roku 2007 [1], kde jsme referovali o dosaženém pokroku. Od té doby jsem své konferenční prezentace aktualizoval, kdykoli se objevil historicky významný článek. To je první příležitost aktualizovat psanou historickou kapitolu doplněním několika nových odkazů. Navíc, na moji nedávnou výzvu po dalších historických vhladech [39] odpověděla celá řada badatelů a pro úplnost zde chci připomenout také jejich rané nápady a příspěvky.

Inkarnace grafénu

Ohlédneme-li se zpět za historií grafénu, měli bychom pravděpodobně začít pozorováním britského chemika Benjamina Brodieho [40]. V roce 1859 vystavil grafit působení silných kyselin a dostal něco, co nazval „karbonovou kyselinou“ (obr. 3a). Brodie věřil, že objevil „grafon“, novou formu uhlíku o molekulové hmotnosti 33. Dnes víme, že to, co pozoroval, byla suspenze droboučkových krystalů oxidu grafénu, tj. grafénové plátky hustě pokryté hydroxylovými a epoxidovými skupinami [41]. Po celé následující století se objevilo jen několik málo článků popisujících vrstevnatou strukturu oxidu grafitu. Dalším klíčovým krokem v historii grafénu však byl důkaz, že se tato „karbonová kyselina“ skládá z volných atomových rovin. V roce 1948 použil G. Rues a F. Voigt transmisní elektronové mikroskopie (TEM) a po usušení kapky „oxidu grafénu“ na TEM mřížce pozorovali zvrásněné vločky o tloušťce až několik nm [42]. V těchto studiích pokračovala skupina Ulricha Hofmanna. V roce 1962 pátral Hofmann spolu s Hansem-Peterem Boehmem po nejtenčích možných fragmentech redukovaného oxidu grafitu, a některé z nich identifikoval jako monovrstvy [43] (obr. 3b).

Toto pozoruhodné pozorování zůstalo téměř bez povšimnutí až do let 2009–2010. Musím se zde zmínit, že identifikace z roku 1962 spočívala na relativním kontrastu TEM, což je přístup, který by podle dnešních měřítek neobstál, protože kontrast silně závisí na podmínkách fokusace [44]. Kupříkladu Rahul Nair a já jsme se snažili – lze očekávat, že marně – rozlišit mezi monovrstvami a poněkud tlustšími vločkami pouze z kontrastu TEM. Monovrstvy grafénu byly jednoznačně identifikovány teprve čtyřicet let po článku z roku 1962, a to stanovením počtu čar od jednotlivých vrstev [45–47]. Nicméně soudím, že by se Boehmova-Hofmannova práce měla považovat za první pozorování, protože mezi rezidui musely být i grafénové monovrstvy a jejich myšlenka byla správná. Krom toho to byl právě Boehm a jeho kolegové, kteří v roce 1986 zavedli termín grafén, odvozený spojením slov grafit s příponou, která se vztahuje k polycyklickým aromatickým uhlovodíkům [48].

Epitaxní růst byl vedle pozorování TEM dalším důležitým směrem ve výzkumu grafénu před rokem 2004. Ultratenké grafitové vrstvy a někdy dokonce i monovrstvy byly pěstovány na kovových substrátech [49–53], izolačních karbidech [54–57] a grafitu [35] (viz obr. 3d). První články, které jsou mi známy, pocházejí z roku 1970, kdy John Grant referoval o grafitických vrstvách na Ru a Pt [49], a Blakely *et al.* na Ni [50]. Epitaxní



Obr. 3 Prehistorie grafénu. *a* – Grafén, tak jak ho pravděpodobně viděl Brodie před 150 lety. Oxid grafitu na dně nádoby se rozpouští ve vodě za vzniku žluté suspenze vznášejících se grafénových vloček. *b* – TEM snímek ultratenkých grafitických vloček z počátku šedesátých let minulého století (reprodukováno z práce [43] s povolením autorů). *c* – Snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) tenkých grafitových destiček připravených štípáním (podobné obrázkům publikovaným v [60]). *d* – Snímek grafénu na platině z rastrovacího tunelového mikroskopu (STM, reprodukováno z práce [53] s laskavým povolením autorů). Obrázek představuje plochu $100 \times 100 \text{ nm}^2$. Hexagonální superstruktura má periodu $\sim 22 \text{ \AA}$ a její původ je v interakci grafénu s kovovým substrátem.

růst na izolačních substrátech předvedl poprvé van Bommel *et al.* v roce 1975 [54], kdežto Chuhei Oshima objevil další karbidy (např. TiC) umožňující růst grafénu [55]. Vypěstované vrstvy byly obvykle analyzovány metodami povrchové fyziky, které průměrují velké oblasti a říkají málo o spojitosti a kvalitě vrstvy. K vizualizaci a lokální analýze byla příležitostně použita metoda STM.

Ještě relevantnější byly rané pokusy o přípravu ultratenkých vrstev grafitu pomocí štípání (*cleavage*), podobně, jak jsme to dělali v roce 2003. Roku 1990 oznámila skupina Heinze Kurze „odloupnutí opticky tenkých vrstev pomocí průhledné pásky“ (čti: izolepy – *Scotch tape*), které se pak používaly ke studiu dynamiky nositelů náboje v grafitu [58]. Thomas Ebbesen a Hidefumi Hiura popsali v roce 1995 tzv. „origami“ o tloušťce několika nanometrů, zviditelněné pomocí hrotového mikroskopu atomových sil (AFM) na povrchu vysoce orientovaného pyrolytického grafitu (HOPG) [59]. Rod Ruoff také pořídil snímky tenkých grafitových destiček pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) [60] (obr. 3c). V roce 2003 referoval Yang Gan o monovrstvách, odštípnutých na povrchu HOPG, které pozoroval pomocí rastrovacího tunelového mikroskopu [61].

Nakonec tu také byly práce věnované elektrickým vlastnostem tenkých grafitových vrstev. Mezi léty 1997

6 Pozn. překladatele: Skládanky z papíru (*origami* znamená v japonštině skládat z papíru).





a 2000 se podařilo Yoshiku Ohashimu odštípnout z krystalů vrstvy tenké až ~20 nm. Studoval jejich elektrické vlastnosti včetně Šubnikovových-de Haasových oscilací a ke svému překvapení pozoroval elektrický polní jev se změnou rezistivity až o 8 % [62, 63]. Také Ebbesenově skupině se podařilo vypěstovat grafitové disky o mikronovém průměru, o tloušťce až 60 monovrstev a změřit jejich elektrické vlastnosti [64].

Pokud jde o teorii, zmíním se o ní jen krátce (více odkazů viz [1, 65]). Grafén teoreticky existuje už od roku 1947, kdy Phil Wallace poprvé spočítal jeho pásovou strukturu jako startovní bod k porozumění elektronovým vlastnostem objemového grafitu [66]. Gordon Semenoff a Duncan Haldane si uvědomili, že grafén by mohl posloužit jako pěkný analog (2+1)rozměrné kvantové elektrodynamiky [67, 68] a od té doby se tento materiál uplatnil jako modelová hračka k ilustraci různých problémů kvantové elektrodynamiky (QED) (viz např. [69, 70]). Mnohé z teorií se staly relevantní pro experiment již dost dlouho před rokem 2004, když byly zkoumány elektronové vlastnosti karbonových nanotrubic (vláken ze svinutého grafitu). Velké množství významné teoretické práce na grafénu vykonali Tsuneya Ando a také Millie Dresselhausová se spolupracovníky (viz např. [71–73]).

K doplnění historie grafénu mi dovolu, abych se ještě zmínil o několika raných představách. Thomas Ebbesen a Hidefumi Hiura předpověděli možnost nanoelektroniky založené na grafénu již v roce 1995 (jako příklad uváděli grafén připravený epitaxním růstem na TiC) [59]. V patentové literatuře se spekulovalo o „tranzistorech řízených elektrickým polem (FET) na bázi pyrolytického grafitu“ datují přinejmenším od roku 1970 [74]. Rod Ruoff a Reginald Little mě také upozornili, že ve svých článcích před rokem 2004 už diskutovali podobné možnosti a zmínili se o úmyslu připravit izolované monovrstvy [60, 75]. Ostatně již od raných dob rentgenové krystalografie byla vrstevnatá struktura grafitu známa a badatelé si jistě již dost dlouho předtím uvědomovali, že grafit je něco jako „balíček karet“, tj. soustava slabě vázaných grafénových rovin. Tato vlastnost byla široce využívána k přípravě celé řady interkalovaných sloučenin grafitu [23] a ovšem také ke kreslení. Ostatně nyní víme, že izolované monovrstvy lze najít v každé čáře nakreslené tužkou, pokud po nich pečlivě pátráme v optickém mikroskopu [2]. Grafén byl doslova před našima očima a našimi nosy po mnoho století, ale nikdy se nepoznalo, co to vlastně je.

Πλανήτη Grafén

Čtenáři mohou připadat některé z citovaných myšlenek a historických článků jako nepodstatné, ale snažil jsem se, abych nevynechal žádné z výsledků dosažených před rokem 2004, zejména experimentálních. Všechna zmíněná studia směřovala do správného směru, ale nedošlo k žádným překvapením, která by vyvolala zlatá horečka honby za grafénem. A je to pravděpodobně proto, že předchozí experimenty měly jedno společné. Byly totiž pozorováními. Pozorovaly se při nich ultratenké grafitové vrstvy, dokonce i monovrstvy, aniž by byly zmíněny význačné vlastnosti grafénu. Těch několik výše uvedených elektrických a optických měření bylo provedeno na tenkých grafitových vrstvách a nemohly proto reflektovat fyziku, kterou se grafén předvedl po roce 2004.

Náš článek v *Science* představoval jakési rozvodí. Ovšem, článek referoval o izolaci grafénových krystalů, dostatečně velkých k tomu, aby bylo na nich možno provést nejrůznější měření, kromě pozorování v elektronovém či v rastrovacím mikroskopu. Metoda izolace a identifikace grafénu, kterou popisoval, byla tak přímočará a přístupná, že by ji mohli provést snad i školáci. To bylo důležité. Kdybychom se však zde zastavili, tj. pouze u pozorování, naše práce by jen něco přidala k předchozí literatuře – a myslím si, že by upadla v zapomnění. Nikoli pouhé pozorování a izolace grafénu, ale jeho elektronové vlastnosti překvapily badatele. Naše měření bylo zprávou, která daleko překročila metodu izolepy, což přesvědčilo mnoho výzkumníků, aby se připojili ke grafénové horečce.

Především náš článek z roku 2004 referoval o ambipolárním polním jevu, při němž se měrný odpor měnil až stokrát. To znamená až tisíckrát víc než několik procent, které byly dosud u jakýchkoli kovových systémů pozorovány, a znamenaly tedy kvalitativní rozdíl. Abychom ocenili jedinečnost těchto měření, představme si vrstvu zlata tlustou 1 nm. Ať se s touto vrstvou fyzicky děje cokoli, zůstane normálním kovem se stejnými vlastnostmi. Naproti tomu vlastnosti grafénu mohou být změněny pouhou změnou napětí hradla. Můžeme naladit grafén od stavu blízkého normálnímu kovu s elektronovou koncentrací $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ke kovu s podobnou koncentrací děr, a to spojitě, přes „polovodivý“ stav s nízkou koncentrací nositelů náboje.

Ještě pozoruhodnější je, že naše součástky vykazovaly udivující elektronickou kvalitu. Grafén byl zcela nechráněn před okolím, protože byl umístěn na mikroskopicky hrubý substrát a z obou stran pokryt adsorbáty a reziduálním polymerem. A přesto mohly elektrony uběhnout submikronové vzdálenosti bez rozptylu, nebdajíce všech vnějších živlů. Elektronická kvalita takové úrovně vyžaduje ultravysoké vakuum, ale i tehdy se kvalita tenkých vrstev zhoršuje se poklesem jejich tloušťky. I ve zpětném pohledu je tato vlastnost udivující a vlastně dosud nevysvětlená.

V polovodičové fyzice se elektronická kvalita popisuje pomocí pohyblivosti nositelů náboje μ . V našem článku v *Science* byl popsán grafit o pohyblivosti $\mu \approx 10\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (výsledky z roku 2010 ukazují, že μ může být desetkrát až stokrát vyšší při pokojových až nízkých teplotách [76, 77]). Obyčejnému čtenáři může připadat 10 000 jako jakékoli jiné číslo. Mám-li vysvětlit jeho význam, představme si, že v roce 2004 jsme připravovali součástky například z redukovaného oxidu grafénu, který má pohyblivost $\mu \sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, což je důsledkem nevrtné narušené krystalové mřížky [78]. V našem druhém článku o grafénu [79] jsme referovali o 2D dichalkogenidech s podobně nízkou pohyblivostí nositelů. Od té doby zájem o ně poklesl. Popsaný balistický transport přes submikronové vzdálenosti byl podstatný k tomu, aby podnítil zájem o grafén a tak dovolil pozorování mnoha kvantových efektů, o nichž se psalo v roce 2004 a později, To by bylo nemožné, kdyby byla pohyblivost nositelů v grafénu menší než několik tisíc cm^2/Vs .

Kdyby grafén nebyl tak kvalitní a laditelný, nevznikla by nová fyzika a tudíž ani grafénový boom. V tomto ohledu má historie grafénu něco společného se slunečnými planetami. Staří Řekové je pozorovali a nazvali je bludnými hvězdami, *πλανήτες*. Poté co byla objevena fyzika jejich bludného pohybu, začali na ně lidé pohlí-



žet jinak než na π λνήτεζ. Podobně objevili lidé během posledních šesti let, co je vlastně grafén, což zcela změnilo jejich původní vnímání. Náš článek v *Science* nabídl první pohled na grafén v jeho nové roli jako vysoce kvalitního 2D elektronového systému, a ještě něco víc.

Magie plochého uhlíku

Čím je tato nová inkarnace? Pro mne byl rok 2004 pouze startovním bodem k odhalení nových jedinečných vlastností grafénu. Od té doby jsme ukázali, že nositelé náboje v grafénu jsou nehmotné fermiony popsané rovnicí Diracova typu spíše než standardní Schrödingerovou rovnicí [80]. V dvouvrstevném grafénu dostanou elektrony nový make-up a stanou se z nich hmotné Diracovy fermiony [81]. Tyto vlastnosti byly odhaleny pozorováním dvou nových typů celočíselného kvantového Hallova jevu, který odpovídal dvěma typům Diracových fermionů [1, 65]. Zjistili jsme také, že grafén zůstává kovem v limitě nulového počtu nositelů náboje, tj. i když je v součástce mikroskopové velikosti přítomno jen několik elektronů [1, 77]. Naše experimenty odhalily, že grafén vykazuje univerzální optickou vodivost $\pi^2/2h$, takže jeho opacita ve viditelném světle je právě π , kde α je konstanta jemné struktury [82]. Navrhli jsme, že by na grafénových součástkách mohl být otestován jev Kleinova tunelování, který byl již několik desetiletí znám v relativistické kvantové fyzice, byl však považován za nepozorovatelný [83]. Později to také několik skupin prokázalo experimentálně. Měli jsme štěstí, že jsme byli o něco rychlejší než ostatní a podařilo se nám ukázat, že dvouvrstvý grafén je laditelným supravodičem [84] a že z grafénu lze připravit součástky vpravdě nanometrické velikosti [85]. Demonstrovali jsme senzory schopné detekovat jednotlivé molekuly, mnohem citlivější než jakýkoli dosavadní senzor [38]. Navrhli jsme, že deformace vyvolá v grafénu pseudomagnetická pole, která změní jeho elektronové vlastnosti [86], a později také diskutovali o možnosti vytvoření homogenních pseudopolí a o pozorování kvantového Hallova jevu bez magnetického pole [87]. Pseudomagnetická pole převyšující 400 T byla experimentálně pozorována o půl roku později. Do chemie grafénu jsme učinili první krok tím, že jsme experimentálně představili jeho deriváty, grafan a stechiometrický fluorografén [88, 89]. To ještě ani není vyčerpávající seznam krásných jevů, které jsme my a naši spolupracovníci v grafénu našli, a samozřejmě i mnoho dalších badatelů popsalo mnoho dalších krásných objevů, které povýšily grafén do nového statutu – jako systému, od něhož můžeme očekávat téměř zázraky.

Óda na jednu

Poté co si přečetl o krásných vlastnostech grafénu, se čtenář může podívat, proč mnoho atomových vrstev naskládaných jedna na druhé jako v grafitu nemají podobné vlastnosti? Ovšem, jakýkoli derivát grafitu má něco společného se svým rodičem, ale v případě grafénu jsou rozdíly mezi rodičem a potomkem zcela fundamentální. Abychom to mohli ocenit, zjednodušíme si úlohu a porovnáme grafén z jeho dvouvrstvou. Již na této úrovni se objeví kritické odlišnosti.

Zaprvé, grafén má rekordní tuhost a mechanickou pevnost [90]. U jeho dvojvrstvy je pevnost ohrožena možností, že dojde ke vzájemnému skluzu mezi oběma vrstvami. To vede k zásadnímu rozdílu, jestliže např. použijeme grafén nebo tlustší destičky v kompo-

zitních materiálech. Zadruhé, chemie grafénu se liší podle toho, zda jeden nebo oba povrchy monovrstvy jsou vystaveny vnějším vlivům. Například atomární vodík se nemůže na grafén vázat pouze z jedné strany, ale vytváří stechiometrickou sloučeninu (grafan), jsou-li působení vodíku vystaveny obě strany. To činí grafén mnohem reaktivnější než jeho dvojvrstvu. Zatřetí, elektrické pole je v grafitu odstíněno na vzdálenosti odpovídající přibližně vzdálenosti mezi vrstvami, a elektrické stínění hraje proto významnou roli už i pro dvojvrstvu. Pro vícevrstvý grafén může tedy elektrické pole změnit vlastnosti nanejvýš několika málo atomových vrstev u povrchu, zatímco vnitřek ovlivněn není. Proto je naivní uvažovat o použití grafitických multi-vrstev v aktivní elektronice. Začtvrté, nositelé náboje v monovrstvě jsou nehmotné Diracovy fermiony, kdežto v grafénové dvojvrstvě jsou hmotné. To vede k podstatným rozdílům v mnoha elektronových vlastnostech včetně Šubnikovových-de Haasových oscilací, kvantového Hallova jevu, Kleinova tunelování atp. Paradox hromady⁷ se vztahuje k okamžiku, kdy hromada přestává být hromadou, odstraňujeme-li jedno zrnko písku po druhém. V případě grafénu je dokonce i dvojvrstva tak rozdílná od monovrstvy, že dvě vrstvy již tvoří hromadu.

Kolegům a přátelům

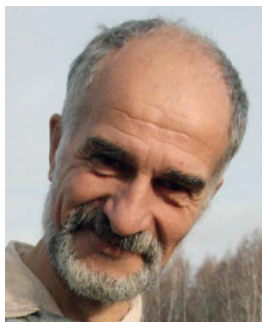
Náš článek do *Science* byl kolektivním dílem a já bych opět chtěl – za sebe i za Kostu – poděkovat všem ostatním, kteří k tomu přispěli. Sergej Morozov byl a zůstává naším „multifunkčním měřicím přístrojem“, který pracoval 24 x 7 hodin týdně, když byl ještě v Manchesteru. Jeho zručnost v elektrických měřeních je nenapodobitelná a já vím, že na jakoukoli křivku, kterou dodá, se můžeme naprosto spolehnout a nikdy se ho nemusíme ptát, zda to či ono bylo zkontrolováno a ověřeno. Da Jiang byl u toho od samého počátku a je poněkud nešťastné, že jsem mu musel ten projekt vzít, protože byl nad síly jednoho samotného nového doktoranda. Sergej Dubonos a Yuan Zhang byli těmi, kdo vyrobili všechny součástky, bez nichž by naše práce vůbec nebyla možná. Velice lituji, že se později naše životní dráhy oddělily, a zvláště, že Sergej přešel od mikro-technologí k chovu koz. Oceňuji také pomoc Anatolije Firsova při přípravě těchto součástek. Irina Grigorieva pomáhala s rastrovací elektronovou mikroskopií, ale také – což bylo ještě důležitější – se sepsáním rukopisu z roku 2004.

Konec mé časové osy byl jen začátkem další tvrdé práce, na níž se podílelo mnoho dalších spolupracovníků. Náš rychlý pokrok by nebyl možný bez Míši Katsnelsona, který nám poskytoval veškerou teoretickou pomoc, o jaké se experimentátorovi může jen zdát. Po roce 2006 jsem se těšil ze spolupráce s dalšími velkými teoretiky, mezi něž patří Antonio Castro Neto, Paco Guinea, Nuno Peres, Volodja Falko, Leonid Levitov, Allan MacDonald, Dima Abanin, Tim Wehling a jejich spolupracovníci. Zvláště bych chtěl ocenit mnoho poučných diskusí a žertování při večerích s Antoniem

7 Pozn. překladatele: Paradox hromady: „Tisíc zrněk tvoří hromadu; když jedno odeberu, je to ještě hromada? A odeberu-li další...?“ V literatuře je též znám jako paradox *sorites* (řecky hromada, halda ...). Je přičítán Eubúlidovi z Milétu (4. stol. př. n. l.; filozof, významný představitel megarské školy. Tvůrce několika pověstných logických paradoxů, jako např. lhář, hromada, holohlavý...).

» V případě grafénu je dokonce i dvojvrstva tak odlišná od monovrstvy, že dvě vrstvy již tvoří hromadu. «





Sergej Dubonos



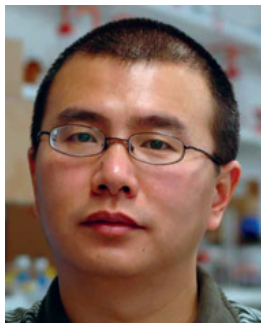
Sergej Morozov



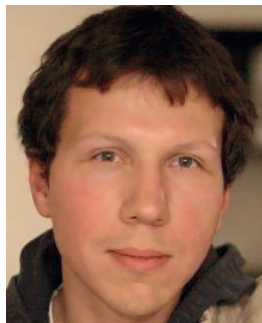
Irina Grigorieva



Yuan Zhang



Da Jiang



Anatolij Firsov

Obr. 4 Ti, kteří se zasloužili o náš první článek o grafénu, ale cenu nedostali.

a Pakem. Pokud jde o experimentátory, je seznam delší a obsahuje jména jako Philip Kim, Ernie Hill, Andrea Ferrari, Eva Anderi, Alexej Kuzmenko, Uschi Bangert, Saša Grigorenko, Uli Zeitler, Jannik Meyer, Marek Potěmskij a mnoho jejich kolegů.

Zvláštní chválu si zaslouží Philip. V srpnu 2004, ještě než byl publikován náš článek v *Science*, jeho skupina zaslala k publikaci jiný důležitý článek [91]. Jejich zpráva popisovala elektronové vlastnosti ultratenkých grafitových destiček (až asi k 35 monovrstvám). Až na větší tloušťku jejich součástek šla Philipova skupina stejnou cestou jako my v našem dnes oslavovaném článku. Jak blízko byl k nám, lze posoudit ze skutečnosti, že poté co si osvojil metodu izolepy, začal Philip studovat monovrstvy již počátkem roku 2005. To mu umožnilo nás rychle dohnat, a v polovině roku 2005 obě naše skupiny zaslaly k publikaci nezávislé zprávy, které vyšly vedle sebe v *Nature* a které obě popisovaly veledůležité pozorování Diracových fermionů v monovrstvě grafénu [80, 92]. Později jsem měl to potěšení pracovat s Philipem na dvou společných článcích, pro *Science* a *Scientific American*. Pro mne osobně oba paralelní články v *Nature* znamenaly významný předěl. Lidé v polovodičové komunitě už si přestali šuškat, že „výsledky jsou tak obtížně reprodukovatelné jako ty od Hendrika Schöna“, a přátelé už mě nezastavovali na chodbách se slovy „buď opatrnější; viš ...“. Philipovi za to vděčím hodně, a mnoho lidí mě slyšelo jak říkám – před Nobelovou cenou i po ní – že bych byl poctěn, kdybych ji sdílel s ním.

V neposlední řadě bych rád poděkoval mnoha bystrým mladíkům i ne tak mladým kolegům: Peter Blake, Rahul Nair, Roman Gorbachev, Leonid Ponomarenko, Fred Schedin, Daniel Elias, Sasha Mayorov, Rui Yang, Vasil Kravets, Zhenhua Ni, Wencai Ren, Rashid Jalil, Ibtisam Riaz, Soeren Neubeck, Tariq Mohiuddin a Tim Booth. Byli to doktorandi a postdoktorandi zde v Manchesteru v posledních šesti letech, a jako vždy se vyhýbám feudálnímu slovu „moji“.

Nakonec chci poděkovat za finanční podporu EPSRC v té její nejlepší, tj. vstřícné podobě. Bez ní by

tato Nobelova cena byla absolutně nemožná. Díky také Královské společnosti (*Royal Society*) a Leverhulmově nadaci (*Leverhulme Trust*) za úlevy v mých povinnostech ve výuce, což mi dovolilo soustředit se na náš projekt. Získal jsem také finanční pomoc od Úřadu pro námořní výzkum (*Office for Naval Research*) a Úřadu vědeckého výzkumu vojenského letectva (*Air Force Office for Scientific Research*), což nám umožnilo pokračovat ještě rychleji. Körberově nadaci (*Körber Foundation*) vděčím za udělení ceny v roce 2009. Žádná hezká slova však nemohu adresovat Rámcovým programům EU (*EU Framework Programmes*), které – s výjimkou Evropské výzkumné rady (*European Research Council*) – za diskreditaci celé myšlenky efektivně pracující Evropy mohou chválit snad jen eurofobové.

přeložil Ivan Gregora

Literatura

- [1] A. K. Geim, K. S. Novoselov: *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
- [2] A. K. Geim, P. Kim: *Sci. Am.* **298**, 90 (2008).
- [3] A. K. Geim: *Science* **324**, 1530 (2009).
- [4] A. K. Geim: *JETP Lett.* **50**, 389 (1989).
- [5] S. J. Bending, K. von Klitzing, K. Ploog: *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1060 (1990).
- [6] A. K. Geim, P. C. Main, P. H. Beton, P. Streda, L. Eaves, C. D. Wilkinson, S. P. Beaumont: *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3014 (1991).
- [7] A. K. Geim, P. C. Main, P. H. Beton, L. Eaves, C. D. W. Wilkinson, S. P. Beaumont: *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1248 (1992).
- [8] A. K. Geim, S. V. Dubonos, J. G. S. Lok, I. V. Grigorieva, J. C. Maan, L. T. Hansen, P. E. Lindelof: *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2379 (1997).
- [9] I. V. Grigorieva: *Supercond. Sci. Technol.* **7**, 161 (1994).
- [10] J. S. Baker, S. J. Judd: *Water Research* **30**, 247 (1996).
- [11] A. Geim: *Phys. Today* **51**, No. 9, 36 (1998).
- [12] K. Autumn, Y. A. Lang, S. T. Ksieh, W. Zesch, W. P. Chan, T. W. Kenny, R. Fearing, R. J. Full: *Nature* **405**, 681 (2000).
- [13] A. K. Geim, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, A. A. Zhukov, S. Y. Shapoval: *Nature Mater.* **2**, 461 (2003).
- [14] G. Lamarche, F. Lamarche, A. M. Lamarche: *Europhys. Lett.* **53**, 378 (2001).
- [15] I. I. Barbolina, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, S. V. Dubonos, M. Missous, A. O. Volkov, D. A. Christian, I. V. Grigorieva, A. K. Geim: *Appl. Phys. Lett.* **88**, 013901 (2006).
- [16] T. Cohen-Karni, Q. Qing, Q. Li, Y. Fang, C. M. Lieber: *Nano Lett.* **10**, 1098 (2010).
- [17] Nevill Mott: *A Life in Science*, Taylor & Francis, 1986.
- [18] E. Bose: *Phys. Z.* **7**, 373 (1906).
- [19] A. V. Butenko, Dm. Shvarts, V. Sandomirsky, Y. Schlesinger, R. Rosenbaum: *J. Appl. Phys.* **88**, 2634 (2000).
- [20] V. T. Petrashov, V. N. Antonov, B. Nilsson: *J. Phys. - Cond. Mat.* **3**, 9705 (1991).
- [21] R. E. Glover, M. D. Sherrill: *Phys. Rev. Lett.* **5**, 248 (1960).
- [22] C. H. Ahn et al.: *Rev. Mod. Phys.* **78**, 1185 (2006).
- [23] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus: *Adv. Phys.* **30**, 139 (1981).
- [24] Y. Kopelevich, P. Esquinazi, J. H. S. Torres, S. Moehlecke: *J. Low Temp. Phys.* **119**, 691 (2000).
- [25] H. Kempa, P. Esquinazi, Y. Kopelevich: *Phys. Rev. B* **65**, 241101 (2002).
- [26] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Dubonos, E. W. Hill, I. V. Grigorieva: *Nature* **426**, 812 (2003).



- [27] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov: *Science* **306**, 666 (2004).
- [28] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbucken: *Rep. Prog. Phys.* **47**, 399 (1984).
- [29] J. W. Evans, P. A. Thiel, M. C. Bartelt: *Sur. Sci. Rep.* **61**, 1 (2006).
- [30] O. A. Shenderova, V. V. Zhirnov, D. W. Brenner: *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **27**, 227 (2002).
- [31] D. Tománek, W. Zhong, E. Krastev: *Phys. Rev. B* **48**, 15461 (1993).
- [32] R. Seton: *Carbon* **34**, 69 (1996).
- [33] S. Braga, V. R. Coluci, S. B. Legoas, R. Giro, D. S. Galvao, R. H. Baughman: *Nano Lett.* **4**, 881 (2004).
- [34] C. D. Simpson, J. D. Brand, A. J. Berresheim, L. Przybilla, H. J. Rader, K. Mullen: *Chem. Eur. J.* **8**, 1424 (2002).
- [35] A. Affoune, B. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama: *Chem. Phys. Lett.* **348**, 17 (2001).
- [36] T. J. Booth, P. Blake, R. R. Nair, D. Jiang, E. W. Hill, U. Bangert, A. Bleloch, M. Gass, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim: *Nano Lett.* **8**, 2442 (2008).
- [37] S. Ryu, L. Liu, S. Berciaud, Y. J. Yu, H. Liu, P. Kim, G. W. Flynn, L. E. Brus: *Nano Lett.* **10**, 4944 (2010).
- [38] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov: *Nature Mater.* **6**, 652 (2007).
- [39] Letter to the Editor, October 22, 2004: „*Discovery of Graphene*“, www.aps.org/publications/apsnews/201001/letters.cfm.
- [40] B. C. Brodie: *Philos. Trans. R. Soc. London* **149**, 249 (1859).
- [41] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff: *Chem. Soc. Rev.* **39**, 228 (2010).
- [42] G. Ruess, F. Vogt: *Monatshfte Chem.* **78**, 222 (1948).
- [43] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, U. Hofmann: *Z. anorg. allgem. Chem.* **316**, 119 (1962).
- [44] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, D. Obergfell, S. Roth, C. Girit, A. Zettl: *Solid State Commun.* **143**, 101 (2007).
- [45] H. Shioyama: *J. Mat. Sci. Lett.* **20**, 499 (2001).
- [46] L. M. Viculis, J. J. Mack, R. B. Kaner: *Science* **299**, 1361 (2003).
- [47] S. Horiuchi, T. Gotou, M. Fujiwara, T. Asaka, T. Yokosawa, Y. Matsui: *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2403 (2004).
- [48] H. P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp: *Carbon* **24**, 241 (1986).
- [49] J. T. Grant, T. W. Haas: *Surf. Sci.* **21**, 76 (1970).
- [50] J. M. Blakely, J. S. Kim, H. C. Potter: *J. Appl. Phys.* **41**, 2693 (1970).
- [51] R. Rosei, M. De Crescenzi, F. Sette, C. Quaresima, A. Savoio, P. Perfetti: *Phys. Rev. B* **28**, 1161 (1983).
- [52] C. F. McConville, D. P. Woodruff, S. D. Kevan, M. Weinert, J. W. Davenport: *Phys. Rev. B* **34**, 2199 (1986).
- [53] T. A. Land, T. Michely, R. J. Behm, J. C. Hemminger, G. Comsa: *Surf. Sci.* **264**, 261 (1992).
- [54] A. J. van Bommel, J. E. Crombeen, A. van Tooren: *Surf. Sci.* **48**, 463 (1975).
- [55] A. Nagashima, K. Nuka, K. Satoh, H. Itoh, T. Ichinokawa, C. Oshima, S. Otani: *Surf. Sci.* **287**, 609 (1993).
- [56] M. Terai, N. Hasegawa, M. Okusawa, S. Otani, C. Oshima: *Appl. Surf. Sci.* **130**, 876 (1998).
- [57] I. Forbeaux, J. M. Themlin, J. M. Debever: *Phys. Rev. B* **58**, 16396 (1998).
- [58] K. Seibert, G. C. Cho, W. Kütt, H. Kurz, D. H. Reitze, J. I. Dadap, H. Ahn, M. C. Downer, A. M. Malvezzi: *Phys. Rev. B* **42**, 2842 (1990).
- [59] T. W. Ebbesen, H. Hiura: *Adv. Mater.* **7**, 582 (1995).
- [60] X. Lu, M. Yu, H. Huang, R. S. Ruoff: *Nanotechnology* **10**, 269 (1999).
- [61] Y. Gan, W. Chu, L. Qiao: *Surf. Sci.* **539**, 120 (2003).
- [62] Y. Ohashi, T. Koizumi, T. Yoshikawa, T. Hironaka, K. Shiiki: *TANSO* **180**, 235 (1997).
- [63] Y. Ohashi, T. Hironaka, T. Kubo, K. Shiiki: *TANSO* **195**, 410 (2000).
- [64] E. Dujardin, T. Thio, H. Lezec, T. W. Ebbesen: *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2474 (2001).
- [65] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim: *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [66] P. R. Wallace: *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
- [67] G. W. Semenoff: *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2449 (1984).
- [68] F. D. M. Haldane: *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2015 (1988).
- [69] J. Gonzales, F. Guinea, M. A. H. Vozmediano: *Phys. Rev. B* **59**, 2474 (1999).
- [70] E. V. Gorbar, V. P. Gusynin, V. A. Miransky, I. A. Shovkovy: *Phys. Rev. B* **66**, 045108 (2002).
- [71] T. Ando, T. Nakanishi, R. Saito: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 2857 (1998).
- [72] Y. Zheng, T. Ando: *Phys. Rev. B* **65**, 245420 (2002).
- [73] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus: *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2204 (1992).
- [74] H. J. Teuschler: *Method of producing isolated field effect transistors employing pyrolytic graphite*. US Patent 3,522,649.
- [75] R. B. Little: *J. Cluster Sci.* **14**, 135 (2003).
- [76] C. R. Dean a kol.: *Nature Nano* **5**, 722 (2010).
- [77] E. V. Castro, H. Ochoa, M. I. Katsnelson, R. V. Gorbachev, D. C. Elias, K. S. Novoselov, A. K. Geim, F. Guinea: *Phys. Rev. Lett.* **105**, 266601 (2010).
- [78] K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, A. Zettl: *Adv. Mat.* **22**, 4467 (2010).
- [79] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102**, 10451 (2005).
- [80] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. M. Morozov, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov: *Nature* **438**, 197 (2005).
- [81] K. S. Novoselov, E. McCann, S. V. Morozov, V. I. Fal'ko, M. I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin, A. K. Geim: *Nature Phys.* **2**, 177 (2006).
- [82] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim: *Science* **320**, 1308 (2008).
- [83] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, A. K. Geim: *Nature Phys.* **2**, 620 (2006).
- [84] E. V. Castro, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. M. B. Lopes dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A. K. Geim, A. H. Castro Neto: *Phys. Rev. Lett.* **99**, 216802 (2007).
- [85] L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novoselov, A. K. Geim: *Science* **320**, 356 (2008).
- [86] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, D. Jiang, A. K. Geim: *Phys. Rev. Lett.* **97**, 016801 (2006).
- [87] F. Guinea, M. I. Katsnelson, A. K. Geim: *Nature Phys.* **6**, 30 (2010).
- [88] D. C. Elias a kol.: *Science* **323**, 610 (2009).
- [89] R. R. Nair a kol.: *Small* **6**, 2877 (2010).
- [90] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone: *Science* **321**, 385 (2008).
- [91] Y. Zhang, J. P. Small, M. E. S. Amori, P. Kim: *Phys. Rev. Lett.* **94**, 176803 (2005).
- [92] Y. B. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim: *Nature* **438**, 201 (2005).

