

Нобеловата награда по физика – 2010¹

Нобеловата награда по физика за 2010 г. бе присъдена на Андрей Гейм и Константин Новоселов от университета в Манчестер за новаторски експерименти с графен – двумерна форма на въглерода. Ръководената от тях група учени бе първата, която успя да получи графен и да го идентифицира. Освен това работите на Гейм и Новоселов направиха важен принос в изследването на необикновените свойства и характеристики на новия материал.



Фиг. 1. Лауреатите на Нобелова награда по физика за 2010 г. Андрей Гейм (отляво) и Константин Новоселов

Въглеродът е наистина уникален химичен елемент. Той е способен да образува най-различни химични структури във вид не едномерни верижки, циклични образувания и пространствени съединения. Благодарение на това многообразие, между другото, се осигурява функционирането на генетичните кодове на всичко живо по Земята.

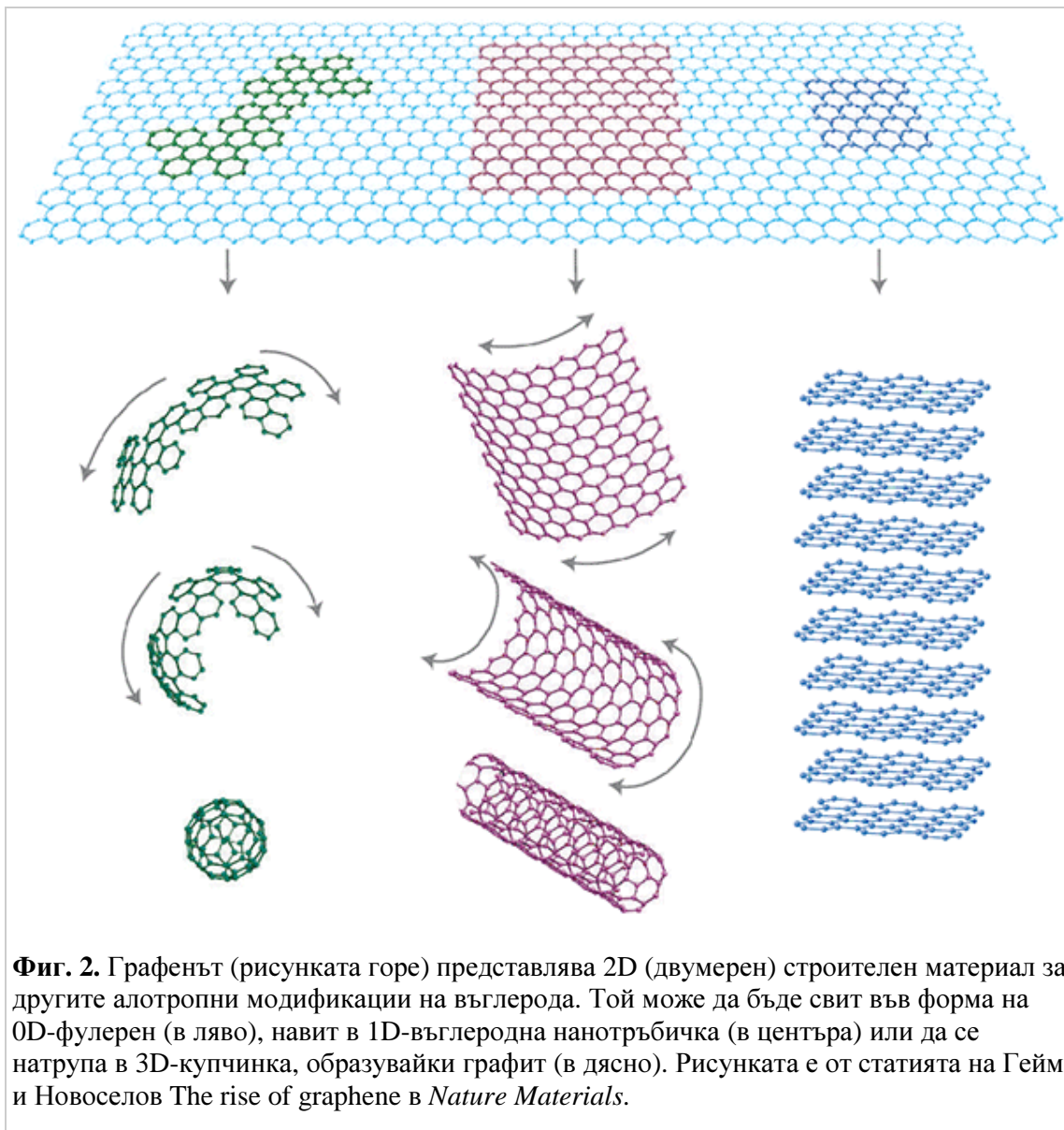
Дълго време бяха известни три алотропни модификации на въглерода – графит, диамант и сажди (аморфен въглерод). В средата на миналия век обаче въглеродното семейство започна бързо да се попълва. Отначало бяха намерени едномерният вариант на въглерода *карбин* и хексагоналната разновидност на диаманта *лонсдейлит*. През 1985 г. бяха открити молекулите на *фулерена* C_{60} и техните производни C_n (низшите фулерени – C_{24} , C_{28} , C_{30} , C_{32} , средните фулерени – C_{50} , C_{60} , C_{70} , суперфулерените – C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} , C_{90} , C_{96} , C_{102} , C_{106} , C_{110} и фулерените-гиганти – C_{240} , C_{540} , C_{960}), които по-късно (през 1996 г.) донесоха на откривателите си Нобелова награда по химия. След по-малко от 10 години светът научи за съществуването на цилиндрична модификация на въглерода – едномерни еднослойни и многослойни *въглеродни нанотръбички*. И накрая, през 2004 г. от група учени от Англия и Русия бе получена двумерна форма на въглерода – *графен*. И само 6 години след откриването на тази нова алотропна форма на въглерода ръководителите на групата А. Гейм и К. Новоселов бяха удостоени с Нобелова награда по физика “за новаторски експерименти с двумерния материал графен”.

Какво представлява графенът и как бе открит

Нека вземем най-разпространената в природата разновидност на въглерода – графита. Графитът е силно анизотропно вещество. Той е съставен от слабо взаимодействащи слоеве от атоми на въглерода (фиг.2). Слабата връзка между

¹ Превод от статията на Ю. Ерин, публикувана на сайта Elementy.ru

атомните плоскости може да се наблюдава при рисуване с молив върху хартия, при което слоевете графит лесно се отместват и откъсват, оставяйки следа върху хартията.



Да предположим, че по някакъв начин сме успели да “откъснем” от кристала графит една атомна равнина. Точно този получен единичен слой въглеродни атоми представлява графен (заради плоската му форма графена наричат още двумерна алотропна форма на въглерода). Така че можем да разглеждаме графита като купчина графенови плоскости.

Атомите на графена са подредени в хексагонална кристална решетка (като пчелните килийки); разстоянието между съседните атоми е 0,142 nm. Тази опаковка е толкова плътна, че не пропуска дори малките хелиеви атоми.

Макар терминът “графен” в качеството на название на единичен слой графит да се появи сравнително неотдавна, през 1987 г. (вж. S. Mouras et al. *Synthesis of first stage*

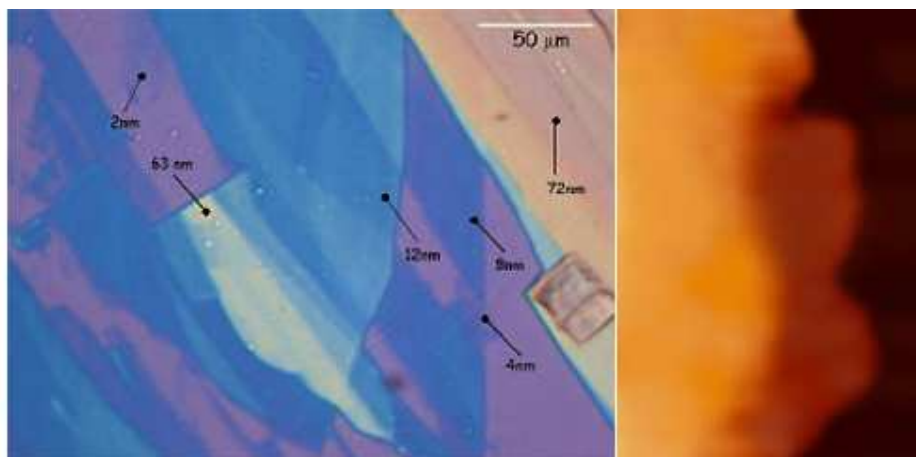
graphite intercalation compounds with fluorides // *Revue de chimie minérale* (1987). ISSN 0035-1032. V. 24. №5. P. 572–582), теоретичното изследване на свойствата на това вещество започва още през далечната 1947 г. Канадският физик Филип Уолъс пресметнал закона за движение на електроните в единичен слой графит и открил, че в определени негови участъци зависимостта между енергията на електроните и техния импулс (законът за дисперсията) е линейна (по-подробно за това вж. в раздела “Свойства на графена”). До 2004 г. обаче не бе получен графен. Главно препятствие на пътя на експериментаторите бе невъзможността да се стабилизира формата на графена. Поради стремежа си да минимизира своята повърхностна енергия той се нагъва, трансформирайки се в разнообразни алотропни модификации на въглерода – фулерени, нанотръбички и аморфен въглерод. (Примерно така се държи навита на руло хартия за чертане, когато опитвате да я разгънете.)

Оптимизмът на изследователите не се подхранваше и от заявлението на авторитетните физици–теоретици Рудолф Пайерлс и Лев Ландау, направено преди повече от 70 години, според което двумерна форма на кристалите не може да съществува свободно, тъй като отместванията на атомите под действие на топлинните флукутации ще бъдат толкова големи, че ще дестабилизируют кристалната решетка и това ще предизвика разпадането ѝ на отделни участъци.

Ето защо за научната общност бе неочаквана статията Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, отпечатана в списание *Science*, в която учени от Манчестерския университет и от Института по проблеми на технологията на микроелектрониката в Черногловка под ръководството на Андрей Гейм и Константин Новоселов съобщават за успешна стабилизация на графена. В тази работа те описват методиката на получаване на графен и неговата идентификация като наистина единичен слой графит. Невероятно е, но учените осъществяват синтез на графен с помощта на обикновена скоч-лента. Те многократно залепвали скоч върху повърхността на пиролизен графит и го отлепвали, повтаряйки процедурата до тогава, докато графитът не стане съвсем тънък.

След манипулацията със скоча графитът се пренасял върху подложка от окислен силиций. Тъй като всеки път лепкавата лента отнасяла различен брой слоеве графит, то накрая пластинката графит имала много нееднородна дебелина и съдържала различно количество слоеве. В този релеф обаче се оказал участък с дебелина точно един слой въглеродни атоми – желаният графен (за други методики за синтезиране на графен вж. Графен: новые методы получения и последние достижения, “Элементы.ру”, 30.09.2008).

Както често се случва с великите открития, учените имали известен късмет. Работата е там, че да се открие графен в тънката, нееднородна по дебелина пластинка графит с помощта на атомно-силови и сканиращи електронни микроскопи е технически трудно. Ето защо за търсене на монослой графит Гейм и Новоселов използвали обикновен оптичен микроскоп. Дебелината на подложката от силициев оксид (300 nm), върху която се пренасяла тънката пластинка графит, била подбрана така подходящо, че поради интерференцията на светлината участъците с различна дебелина имали свое оцветяване (фиг. 3). Почти безцветните, с най-малък контраст области, съответствали на най-тънките участъци. Точно измежду тях бил открит графенът. Едва след това Гейм и Новоселов заедно с колегите си, ползвайки атомно-силов микроскоп, се убедили, че откритата от тях област наистина е еднослойна и има правото да се нарича графен.



Фиг. 3. Снимка на пластинка графит с нееднаква дебелина (в ляво). Дебелината на отделните участъци е показана на самата снимка (показаните значения са получени с помощта на атомно-силов микроскоп. В дясно е изображението на графен, получено с помощта на атомно-силов микроскоп. Черната област съответства на подложката от окислен силиций, тъмно оранжевият участък има дебелина 0,5 nm – това е графенът, светло оранжевият участък съдържа няколко слоя графен и е с дебелина 2 nm. Снимките са от допълнителните материали към статията на K. S. Novoselov, A. K. Geim et al. [Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films](#) в *Science*.

Макар размерите на получените първи кристали графен да били извънредно малки (от порядъка на 1 μm), с помощта на специално устройство учените присъединили към образците електроди, за да изучат електронните свойства на новия материал.

Свойства на графена

Откритието на Андрей Гейм и Константин Новоселов предизвиква истинска графенова треска. Буквално за няколко години теоретиците и експериментаторите от различни лаборатории провеждат всестранно изучаване на свойствата на графена (групата на Гейм и Новоселов в университета в Манчестер и до сега остава един от лидерите в тази област.)

Почти веднага се изясни, че електронните свойства на новата форма на въглерода коренно се различават от свойствата на тримерните вещества. По-специално, опитите потвърдиха предсказанията на теоретиците за линейния закон за дисперсията на електроните. На физиците бе известно, че подобна зависимост на енергията от импулса имат и фотоните – безмасови частици, които се разпространяват в пространството със скоростта на светлината. Излизаше така, че електроните в графена, както и фотоните, нямат маса, но се движат 300 пъти по-бавно от фотоните и имат ненулев заряд. (За избягване на недоразумения подчертаваме, че нулева маса на електроните се наблюдава само в границите на графена. Ако можехме да “измъкнем” такъв електрон от графена, то той би придобил обикновените си свойства.)

Линейният закон за дисперсия на електроните, а също и това, че те са фермиони (имат полуцял спин), принуждават за описанието на графена да се

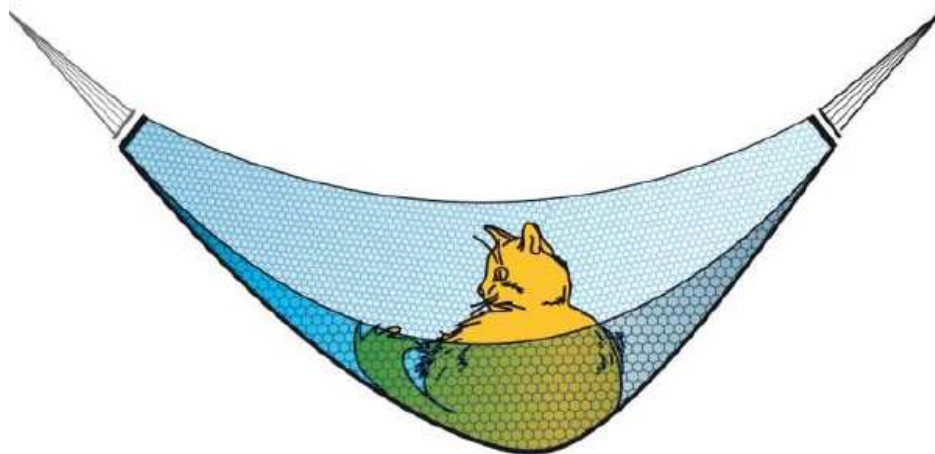
използва не уравнението на Шрьодингер, а уравнението на Дирак. Ето защо електроните в графена наричат дираковски фермиони, а определени участъци от кристалната структура на графена, за които законът за дисперсията е линеен – дираковски точки.

Доколкото тези особености на поведението на електроните в двумерния въглерод са присъщи на релативистичните частици (със скорост на движение, близка до скоростта на светлината), появява се възможност по експериментален път в графена да се моделират някои ефекти от физиката на високите енергии (напр. парадокса на Клайн), които в обикновени условия се изучават с ускорителите на заредени частици. Ето защо на шега графена наричат “настолен ЦЕРН” (ЦЕРН е европейският център за ядрени изследвания, в който работи Големият адронен колайдер).

В макроскопичен мащаб линейният закон за дисперсия води до това, че графенът се оказва полуметал, т.е. полупроводник с нулева широчина на забранената зона, а при обикновени условия неговата проводимост не отстъпва на проводимостта на медта. Нещо повече, неговите електрони са извънредно чувствителни към въздействието на външно електрично поле, поради което подвижността на зарядовите носители в графена при стайна температура теоретично може да достигне рекордни значения – 100 пъти по-голяма, отколкото в силиция, и 20 пъти по-голяма, отколкото в галиевия арсенид. Наред с германия тези два полупроводника се използват най-често за различни високотехнологични устройства (интегрални схеми, диоди, детектори и др.п.), а доколкото скоростта и ефективността на работата им се определя точно от подвижността на електроните, то колкото по-голяма е тази величина, толкова по-бързо и по-производително работят устройствата.

Графенът постави рекорд и по топлопроводност. Измереният коефициент на топлопроводност на двумерния въглерод е 10 пъти по-голям от коефициента на топлопроводност на медта, която се смята за отличен проводник на топлината. Интересно е, че до откриването на графена “званието” най-добър проводник на топлината принадлежеше на друга алотропна форма на въглерода – на въглеродната нанотръбичка. Графенът подобри този показател почти 1,5 пъти.

За нагледност да разгледаме хипотетичен хамак от графен с площ 1 m^2 . Като знаем, че повърхностната плътност на графена е $0,77 \text{ mg/m}^2$, лесно пресмятаме, че такъв хамак би имал маса 0,77 милиграма. Независимо от привидната чупливост, този хамак спокойно ще издържи възрастен котарак (с маса около 4 kg). И макар заради двумерността на графена да е некоректно да сравняваме якостните му характеристики с тези на други 3D-материали, за стоманен хамак с такава дебелина “критичната” маса, която би го прокъсала, би била 100 пъти по-малка. С други думи, графенът е на два порядъка по-здрав от стоманата.



Фиг. 4. Хипотетичен пример, демонстриращ механичната якост на графена. Графенов хамак с площ 1 m^2 (масата му би била по-малка от милиграм) може да издържи възрастен котарак с маса 4 kg. За сравнение, стоманен хамак със същата площ (ако беше възможно да се направи със същата дебелина), би удържал 100 пъти по-малко – едва 40 g. Изображението е от сайта nobelprize.org.

Що се отнася до оптичните свойства, графенът поглъща само около 2,3 % от видимата светлина, независимо от това, каква е дължината на вълната на падащото върху него лъчение. (Интересно е, че при теоретичските пресмятания тези 2,3 % се изразяват с произведението от числото π и константата на тънката структура α , която определя силата на електромагнитното взаимодействие.) Това означава, че практически графенът е безцветен (т.е. на страничния наблюдател ще му се струва, че няма никакъв хамак, а котаракът от фиг. 4 виси във въздуха).

Перспективите на графена

За сега най-обсъждан и популярен е проектът за използване на графена като нова “основа” на микроелектрониката, която да замени съществуващите технологии на базата на силиция, германия и галиевия арсенид (фиг. 5). Голямата подвижност на зарядите, съчетана с атомарната дебелина, правят графена идеален материал за създаване на малки и бързи полени транзистори – “тухличките” на микроелектронната промишленост. Във връзка с това следва да се отбележи публикацията 100 GHz Transistors from Wafer Scale Epitaxial Graphene, която се появи в един от тазгодишните февруарски броеве на списание *Science*. Авторите на тази статия, сътрудници на лаборатория на IBM, успели да създадат графенов транзистор, работещ на честота 100 GHz (превишаваща 2,5 пъти бързодействието на транзистор със същия размер, направен върху силициева основа).



Фиг. 5. Графенът се разглежда като основа на микроелектрониката на бъдещето. Рисунката е от сайта thebigblogtheory.wordpress.com

Съчетанието от прозрачност, добра електропроводимост и еластичност на графена породя мисълта за използването му при създаване на сензорни дисплеи и фотоелементи за слънчевите батерии. По време на експериментите бе доказано, че почти по всички показатели устройствата от подобен род на графенова основа са по-добри, отколкото използваните днес устройства на основата на индиево-калаен оксид (съкратено ИТО).

За да покажем колко перспективен е графенът, ще приведем далеч непълния списък от области, в които използването му вече е започнало:

- това е материал за изготвяне на електроди в йонисторите – кондензатори с огромен капацитет от порядъка на 1 F и повече;
- на основата на графен се създават микрометрови газови сензори, способни да открият дори една газова молекула;
- с помощта на графен учените определят първичната структура на ДНК;
- в комбинация с лазер графенът може да окаже лекарство против рак (вж. Предложен способ лечения рака с помощью графена и лазера, “Элементы.ру”, 07.09.2010).

Все пак следва да отбележим, че успехите, свързани с приложението на графена, все още имат единичен характер. Главните трудности се свързани със синтеза на висококачествени не скъпи листове графен с голяма площ, имащи стабилна форма. Въпреки това последните публикации, посветени на получаването на графен, вдъхват определен оптимизъм. През юни тази година в списание *Nature Nanotechnology* се появи съвместна статия от корейски, сингапурски и японски технолози, в които те пишат за получаването на 72 сантиметрови листове от графен (сравнете този размер с микрометровите размери на първите кристали графен) чрез методи, които може би ще поставят производството на двумерен въглерод на конвейер И тогава, вероятно, ще позатихнат разговорите за това, че Нобеловата награда по физика за 2010 г. е дадена на графена като своеобразен аванс за бъдещето.

Оригиналната статия на лауреатите: K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // *Science*. V. 306. P. 666–669. 22 October 2004.

Биографични данни за носителите на Нобеловата награда

Константин Сергеевич Новоселов е роден през 1974 г. в Нижни Тагил. През 1997 г. завършва МФТИ и до 1999 г. работи в Института по проблеми на микроелектрониката и на свръхчистите материали, след което емигрира. Понастоящем работи в университета в Манчестер. Има руско и британско гражданство.

Андрей Константинович Гейм е роден през 1958 г. в Сочи. През 1982 г. завършва факултета по обща и приложна физика на МФТИ, а през 1987 г. защитава кандидатска дисертация в Института по физика на твърдото тяло на АН СССР. До 1990 г. работи в Института по проблемите на технологиите в микроелектрониката и на свръхчистите материали, след което емигрира. В момента на откритието (2004 г.) заедно с Константин Новоселов работи в университета в Манчестър. И сега работи там, бидейки формално гражданин на Холандия.