

В этом выпуске:

СВЕРХПРОВОДНИКИ

Универсальные узловые возбуждения в купратных ВТСП

Для описания характеристик обычного d -волнового БКШ-сверхпроводника с угловой зависимостью сверхпроводящей щели $\Delta = \Delta_0 \cos(2\theta)$, то есть для определения спектра квазичастичных возбуждений, критической температуры T_c , температурной зависимости Δ и т.д. достаточно знать одну характерную энергию – Δ_0 . В купратных ВТСП это не так: Δ как функция температуры и уровня допирования ведет себя совершенно по-разному в узловом ($\theta = 45^\circ$) и антиузловом ($\theta = 0^\circ$) направлениях (здесь θ – угол, отсчитанный от связи Cu-O). Единого мнения о деталях этого поведения у экспериментаторов пока нет. Между тем для понимания механизма высокотемпературной сверхпроводимости важно знать, спаривание в какой именно области импульсного пространства определяет величину T_c и приводит к ее максимуму при некоторой оптимальной концентрации дырочных носителей p .

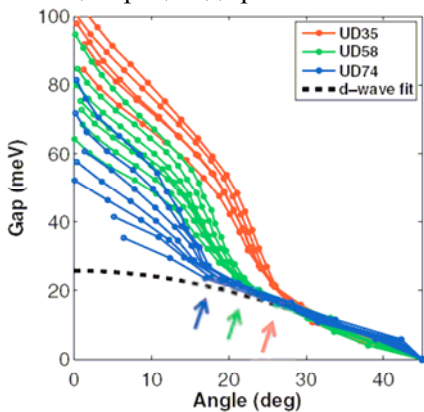
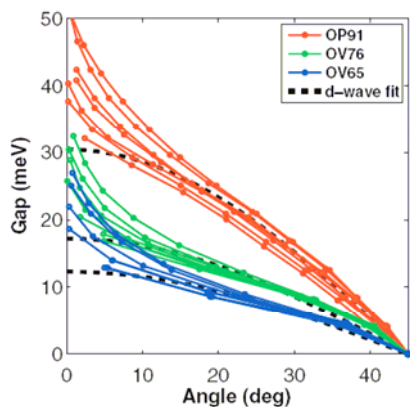


Рис.1. Угловые зависимости щели в недодопированных (UD), передодопированных (OV) и оптимально допированном (OP) образцах. Цифры на вставках – величина T_c в Кельвина. Кривые одного цвета отвечают различным значениям напряжения смещения. Стрелки указывают начало отклонения от косинусоидальной зависимости при удалении от узлового направления.



В работе [1] методом сканирующей туннельной микроскопии высокого разрешения детально исследованы локальные вольт-амперные характеристики монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ с различным содержанием кислорода и, соответственно, с различной концентрацией дырок $0.07 < p < 0.24$ и различной $35 \text{ K} < T_c < 91 \text{ K}$. Выяснилось, что в недодопированных образцах угловая зависимость Δ вблизи узлового направления является универсальной, $\Delta \sim \cos(2\theta)$ вне зависимости от p и T_c , а отклонение от нее (по мере удаления от узла) начинается тем раньше, чем ниже T_c , то есть чем меньше p (рис.1) Таким образом, величина T_c увеличивается с ростом относительной доли поверхности Ферми, на которой $\Delta \sim \cos(2\theta)$. Максимум T_c достигается, когда почти на всей поверхности Ферми зависимость $\Delta(\theta)$ имеет этот универсальный вид (отклонение от косинусоидальной формы имеет место только вблизи антиузлового направления).

И далее ...

КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

- 2 Сражение с декогеренцией
- 3 Новая нефермижидкостная фаза в YbRh_2Si_2

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОЭЛЕКТРОНИКА

- 3 Нанoeлектромеханический масс-спектрометр
- 4 Наноструктуры на службе у фундаментальной физики

Холодильник на квантовых точках

- 5 Оптический плащ-невидимка

Золотая “наношварка”

НАНОМАТЕРИАЛЫ

- 6 Водород и графен – друзья навек

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

- 7 Магнитные наностержни + пьезоэлектрическая матрица = магнитоэлектрический эффект

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

- 8 Газовый сенсор на основе графена
- 9 Получение графеновых пленок большой площади

ВЕСТИ С КОНФЕРЕНЦИЙ

- 10 Выездная сессия Совета

КОНФЕРЕНЦИИ

А вот в передопированных образцах универсальность $\Delta(\theta)$ отсутствует во всем диапазоне θ (рис.1). Чтобы выяснить взаимосвязь Δ в окрестности узлового направления с максимальной величиной Δ_0 в антиузловом направлении, авторы [1] поступили следующим образом. Для каждого образца они определили “универсальную узловую щель Δ_N ” (являющуюся мерой силы спаривающего взаимодействия вблизи узла) путем экстраполяции $\Delta(\theta)$ от $\theta \approx 45^\circ$ к $\theta = 0$ (пунктирные линии на рис.1). В передопированных образцах наблюдается четкая корреляция Δ_N и Δ_0 (для обычной d -волны $\Delta_N = \Delta_0$), тогда как при уменьшении концентрации дырок Δ_N как функция Δ_0 медленно уменьшается (рис.2).

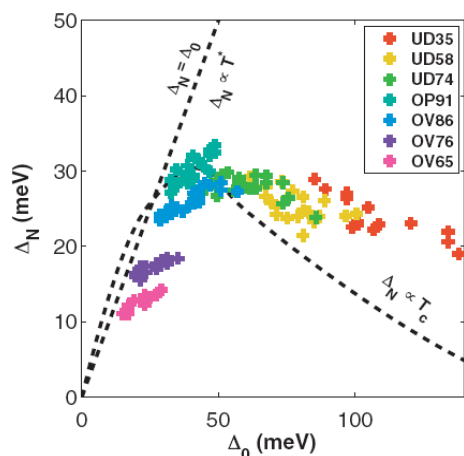


Рис.2. Щель Δ_N , полученная экстраполяцией из узловой области к $\theta = 0$, как функция максимальной щели Δ_0 в антиузловом направлении. Пунктирными линиями изображены зависимости Δ_N от Δ_0 , ожидаемые для

случаев, когда Δ_N пропорциональна критической температуре T_c или температуре появления псевдощели T^* .

Максимум Δ_N достигается при оптимальном допировании. В недоопированных образцах повышение температуры выше T_c приводит к появлению конечных участков бесщелевых возбуждений в узловых направлениях, и формируются так называемые фермиевские дуги. Обращает на себя внимание тот факт, что во всех изученных образцах с низким уровнем допирования эти дуги при $T > T_c$ занимают те области импульсного пространства, в которых при $T < T_c$ имеет место “универсальная” косинусоидальная зависимость Δ от θ , поэтому при понижении концентрации дырок длина дуг уменьшается.

Итак, в целом вырисовывается следующая картина. При избыточном допировании уменьшение концентрации дырок ведет к росту как T_c , так и $\Delta(\theta)$, причем $\Delta(\theta) \sim \cos(2\theta)$ почти во всем диапазоне $0 < \theta < 45^\circ$, то есть можно предположить, что в формировании сверхпроводящего состояния участвует вся поверхность Ферми. Ниже оптимального уровня допирования щель в окрестности узлового направления перестает зависеть от концентрации дырок, то есть при приближении к состоянию моттовского диэлектрика сила спаривающего взаимодействия выходит на насыщение. Зато при этом монотонно уменьшаются размеры участков поверхности Ферми, где $\Delta(\theta) \sim \cos(2\theta)$. При $T > T_c$ именно в этих

участках возникают фермиевские дуги. Из полученных результатов логично следует гипотеза, что вклад в сверхпроводимость дает только та часть поверхности Ферми, на которой $\Delta(\theta) \sim \cos(2\theta)$. Что касается максимальной щели Δ_0 в антиузловом направлении, то ее природа остается непонятной.

Л.Опенков

1. A.Pushp et al., Science 324, 1689 (2009).

КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

Сражение с декогеренцией

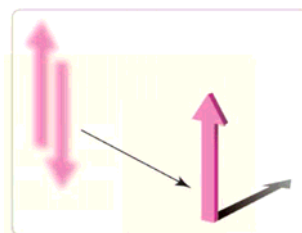
Известные ученые в области квантовых компьютеров J. Fischer и D. Loss выступили в журнале Science с небольшим обзором, касающимся спиновых кубитов на основе электронов в квантовых точках. На протяжении многих лет они являются сторонниками именно этого направления развития твердотельных квантовых компьютеров.

По-прежнему главной проблемой в квантовых компьютерах остается декогеренция, вызванная взаимодействием с окружением. Квантовое состояние разрушается раньше, чем успевают произвести необходимые вычисления. Для практических задач требуется более 1000 кубитов, а количество операций больше 10^4 .

Для спиновых кубитов главную опасность представляют ядра изотопов атомов кристаллической решетки, которые имеют спин, а значит и магнитный момент. Создаваемое ими хаотическое магнитное поле приводит к нерегулярной прецессии электронного спина, что и означает разрушение его квантового состояния. Время подобной декогерентизации в материалах A_3B_5 , которые обычно используют для формирования квантовых точек, составляет всего 10 нс. Для сравнения время декогеренции, определяемое взаимодействием с фононами при низких температурах достигает секунд.

Пока продемонстрирована работа всего лишь двух спиновых кубитов.

По мнению авторов, самым эффективным путем борьбы с такой декогеренцией является применение новых материалов, таких как углеродные нанотрубки, графен, алмаз и полупроводники IV группы (например, германий и кремний). Эти материалы могут иметь очень чистый изотопный состав. Так, измеренное время спиновой декогеренции в алмазе уже составляет микросекунды. Этого еще недостаточно для квантовых компьютеров, но прогресс налицо.



Декогеренция переводит когерентное суперпозиционное состояние спина в смешанное

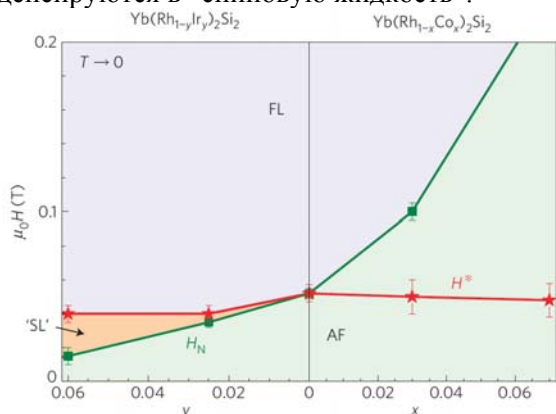
В.Вьюрков

1. J.Fischer, D.Loss, Science 324, 1277 (2009).

ПерсТ, 2009, том 16, выпуск 13/14

Новая нефермижидкостная фаза в YbRh_2Si_2

Необычные свойства соединений с тяжелыми фермионами обусловлены взаимодействием подвижных электронов с локализованными магнитными моментами атомных f -орбиталей. Эффект Кондо приводит к образованию “композитных” фермиевских квазичастиц с большой эффективной массой. При этом парамагнитное состояние описывается в рамках теории ферми-жидкости Ландау. При достаточно низкой температуре локальные магнитные моменты могут антиферромагнитно упорядочиваться. Парамагнитное и антиферромагнитное состояния отличаются друг от друга не только своими магнитными характеристиками, но и электронной структурой (формой и размером поверхности Ферми). Какое именно из этих состояний будет основным в том или ином соединении зависит от конкретных величин целого ряда параметров материала. Иногда при $T = 0$ между ними наблюдается квантовый фазовый переход. Принято считать, что при таком переходе одновременно изменяются и магнитные свойства, и вид поверхности Ферми. В работе [1] немецкие физики показали, что в YbRh_2Si_2 изменение электронной структуры может происходить независимо от магнитной. Замещая часть атомов Rh атомами Ir и Co, авторы [1] создавали в YbRh_2Si_2 , соответственно, отрицательное или положительное “химическое давление”. Изменяя вдобавок и магнитное поле, они изучили фазовую диаграмму и при отрицательном давлении обнаружили довольно большую область нефермижидкостной фазы (см. рис.), в которой локальные моменты не участвуют ни в формировании магнитного порядка, ни в реконструкции поверхности Ферми. По-видимому, они образуют синглеты или конденсируются в “спиновую жидкость”.



Экспериментальная фазовая диаграмма YbRh_2Si_2 при $T \rightarrow 0$ в координатах “химическое давление” – магнитное поле. При $H = H_N$ формируется антиферромагнитный порядок. При $H = H^*$ происходит реконструкция поверхности Ферми. FL – ферми-жидкость, AF – антиферромагнетизм, SL предположительно спиновая жидкость.

Интересно, что в тяжелофермионных соединениях на основе церия нефермижидкостное поведение наблюдается только в узкой окрестности квантовой критической точки. Общепринятой теории, спо-

собной описать все богатство термодинамических и транспортных характеристик металлов с тяжелыми фермионами пока не существует. И тем не менее, в работе [2] показано, что ряд экспериментальных данных именно для YbRh_2Si_2 согласуется с моделью, учитывающей зависимость эффективной массы носителей от температуры, магнитного поля и пр. [3].

1. S.Friedemann et al., *Nature Phys.* **5**, 465 (2009).
2. V.R.Shaginyan et al., *Письма в ЖЭТФ* **90**, 51 (2009).
3. [ПерсТ, том 16, вып. 7, с.2 \(2009\).](#)

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОЭЛЕКТРОНИКА

Нанoeлектромеханический масс-спектрометр

Для измерения массы молекул химии и биологии обычно используют заимствованный у физиков метод масс-спектропии. Он позволяет проводить измерения быстро и с высокой точностью, но имеет существенный недостаток: молекулы обязательно должны быть заряжены. Фактически масс-спектропия дает информацию не о массе, а об отношении массы к заряду, и если заряд молекулы точно неизвестен (как часто бывает), то и о ее массе ничего определенного сказать нельзя. Да и не любые молекулы легко поддаются ионизации. В работе [1] ученые из США (California Institute of Technology) и Канады (National Institute for Nanotechnology) разработали элегантную методику измерения массы нейтральных молекул, основанную на использовании электромеханических систем (NEMS), а именно – нанорезонаторов (рис.1).

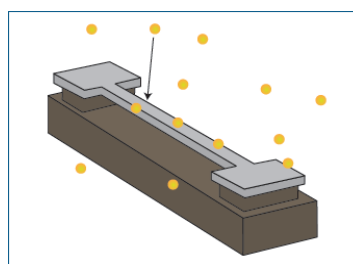


Рис.1. Адсорбция молекул нанорезонатором

Увеличение массы нанорезонатора при адсорбции молекулы приводит к уменьшению его резонансной частоты f_r на величину, зависящую от массы этой молекулы. Тонкий момент состоит в том, что сдвиг Δf_r зависит еще и от того, на каком именно участке резонатора адсорбирована молекула (чем она ближе к центру закрепленной с обоих концов пластинки резонатора, тем больше Δf_r). В идеале нужно всякий раз определять положение адсорбированной на резонаторе частицы. Авторы [1] избрали другой, более простой путь. Они рассчитали диаграмму распределения Δf_r в предположении, что адсорбированные молекулы с одинаковой вероятностью оказываются в любой точке резонатора, а затем использовали это распределение при обработке экспериментальных данных. После отладки методики на наночастицах Au диаметром

2.5 нм были определены массы молекул белков (рис.2). Заметим, что для измерения массы адсорбентов в режиме реального времени вовсе не обязательно знать координату места адсорбции. Вместо этого можно одновременно регистрировать сдвиги Δf_r не одной, а нескольких (как минимум – двух) резонансных мод. Так что у NEMS-масс-спектропии есть потенциал для дальнейшего совершенствования.

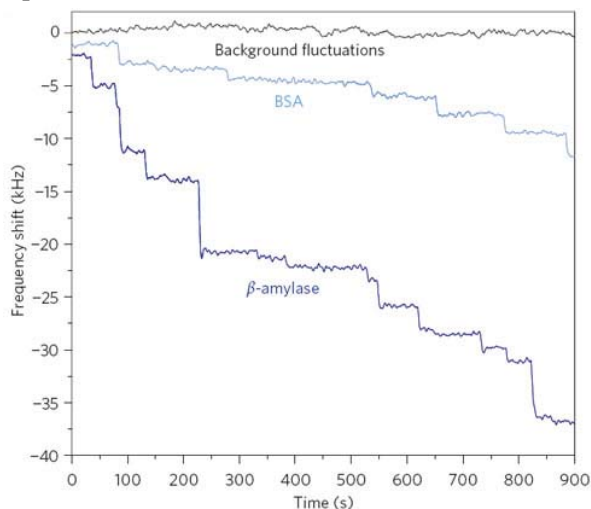


Рис.2. Изменение резонансной частоты при адсорбции молекул двух различных белков

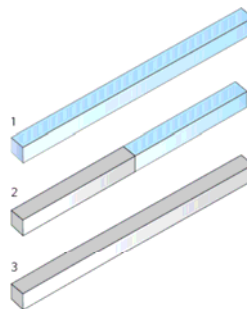
Л.Опенев

1. A.K.Naik et al., *Nature Nanotechnol.* 4, 445 (2009).

Наноструктуры на службе у фундаментальной физики

Многие материалы с сильными электронными корреляциями являются неоднородными: в них спонтанно формируются области с совершенно различными свойствами (например, диэлектрические и металлические). Это существенно затрудняет (или даже делает невозможным) определение микроскопических характеристик таких материалов, поскольку результаты измерения содержат информацию, усредненную по всему макроскопическому образцу. Выход напрашивается сам собой: нужно исследовать наноразмерные образцы. Именно так и поступили сотрудники University of Washington, Seattle (США) при изучении перехода металл-диэлектрик в двуокиси ванадия [1]. Используя оптическую микроскопию, они обнаружили, что при нагревании диэлектрического бруска VO_2 до температуры 68°C в нем возникает металлический домен, который с ростом температуры увеличивается в размерах и при $T = 105^\circ\text{C}$ захватывает весь образец (см. рис.). Измеряя удельное электросопротивление ρ различных участков нанобруска, авторы [1] установили, что, во-первых, при $T < 68^\circ\text{C}$ температурная зависимость ρ , как и положено диэлектрику, имеет термоактивированный вид (ширина запрещенной зоны $E_g = 0.6$ эВ), а во-вторых, в пределах экспериментальной погрешности $\rho(T) = \text{const}$ при $68^\circ\text{C} < T < 105^\circ\text{C}$ (в области сосуществования

диэлектрической и металлической фаз), то есть остается неизменной концентрация свободных носителей. Из этого в [1] сделан вывод, что “движущей силой” перехода металл-диэлектрик в VO_2 является локальное отталкивание между электронами, как при моттовском переходе, который происходит, когда экранирование (определяемое концентрацией носителей) достигает определенного уровня (до сей поры в литературе конкурировали два механизма диэлектризации VO_2 : моттовский и электрон-решеточный). Еще один интересный результат был получен при понижении температуры: оказалось, что имеет место эффект сильного “переохлаждения” металлического состояния, и диэлектрическая фаза появляется только при $T = 55^\circ\text{C}$, то есть на 50°C ниже температуры ее полного исчезновения при нагревании. Таким образом, исследование нанобразцов помогает не только лучше разобраться в свойствах объемных материалов, но и найти что-то новое. На этом пути нас ждет, наверное, еще немало сюрпризов. Было бы интересно применить подобный подход и к другим сильнокоррелированным системам, например, к высокотемпературным сверхпроводникам.



Переход нанобруска VO_2 в металлическое состояние при нагревании. 1 – диэлектрический нанобрусочек; 2 – металлическая фаза занимает половину образца; 3 – весь нанобрусочек находится в металлическом состоянии. Нанобрусочек имеет длину ~ 100 мкм и прямоугольное поперечное сечение $\approx 15 \times 50$ нм².

Л.Опенев

1. J.Wei et al., *Nature Nanotechnol.* 4, 420 (2009).

Холодильник на квантовых точках

Наблюдение многих красивых физических эффектов, проявляющихся в двумерном электронном газе, требует охлаждения этого газа до очень низких температур.

Рекорд самой низкой температуры электронов составляет 10 мК. Подобные температуры достигают в установках огромных по размерам и по ценам. В связи с этим уже давно обращают внимание на развитие методов охлаждения, связанных с микроэлектронными устройствами.

Одна из реализованных недавно охлаждающих структур представлена на рисунке. Она содержит охлаждаемую область (Center) площадью 6 мкм², туннельно-связанную с двумя квантовыми точками (Dot A и Dot B), которые, свою очередь, связаны с электродами истока и стока. Принцип охлаждения достаточно прост. “Горячие” электроны уходят из охлаждаемой области в левый контакт (Drain) через высокий энергетический уровень в квантовой точке B, “холодные” электроны поступают из правого

контакта (Source) через низкий энергетический уровень в квантовой точке А. Электронный газ приобретает температуру 190мК, в то время как кристаллическая решетка имеет температуру 280мК. Отличие температур определяется равновесием двух процессов: представленного механизма охлаждения и разогрева электронов фононами. К счастью, при низких температурах взаимодействие с фононами достаточно ослаблено.

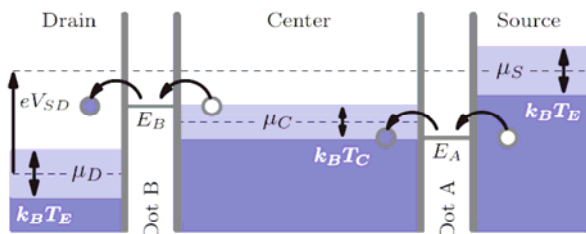


Схема охлаждения двумерного электронного газа

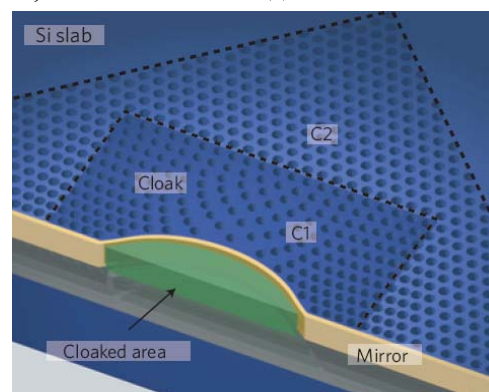
В.Вьюрков

1. J.R.Prance et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 146602 (2009).

Оптический плащ-невидимка

Наверное, каждому из нас хотя бы раз в жизни хотелось на какое-то время оказаться невидимым для окружающих, подобно герою фантастического романа Герберта Уэллса “Человек-невидимка”. Не плохо было бы и научиться укрывать от посторонних глаз объекты неживой природы. Во второй половине 20-го века проблемой невидимости всерьез занялись физики, потеснив фантастов в сторону. Большой вклад в ее решение внес В.Г.Веселаго, который более 40 лет назад обосновал возможность создания оптических сред с отрицательным показателем преломления. Добиться невидимости можно, вообще говоря, тремя различными способами: 1) закамуфлировать под окружающую среду, как делают некоторые животные и растения, спасаясь от своих недругов, 2) стать прозрачным для световых волн и 3) укрыться специальным плащом-невидимкой. В последнем случае плащ должен быть изготовлен из материала, который искривляет световые лучи так, что к наблюдателю возвращаются только лучи, отраженные от расположенной за укрываемым объектом области пространства. Но для объекта произвольной формы это сделать очень трудно, если вообще возможно. Другой подход заключается в том, чтобы отраженные от плаща лучи создавали иллюзию, будто они отражены плоской поверхностью, хотя в плащ при этом может быть укутан объемный предмет произвольной формы (например, шар). Конечно, замену объекта отражающей плоскостью нельзя назвать невидимостью в полном смысле этого слова. Ведь хотя наблюдатель и не разглядит очертаний предмета, у него может возникнуть подозрение, что “там что-то есть”. Но это все же лучше, чем ничего. Материал для такого “оптически плоского” плаща-невидимки был недавно изготовлен [1]. Но он оказался эффектив-

ным лишь в микроволновом диапазоне длин волн. Сотрудники University of California, Berkeley и Lawrence Berkeley National Laboratory пошли дальше и расширили границы невидимости до ближнего инфракрасного диапазона длин волн (1400 – 1800 нм) [2]. Используя ионное облучение, они вытравили в слое кремния большое число соответствующим образом расположенных отверстий нанометрового размера. Этот слой и выполнял функцию плаща-невидимки, превращая выпуклый участок подложки в плоский (см. рис.). Многократно отражаясь от стенок отверстий по пути к выпуклости и обратно, световой пучок выходит из продырявленного слоя кремния таким, как если бы он отразился от плоской поверхности. Такой вот интересный эффект. Можно ли его как-нибудь использовать на практике – трудно сказать. Все-таки хочется стать не просто плоским, а полностью невидимым...



Кремниевый плащ-невидимка

1. R.Liu et al., *Science* **323**, 366 (2009).
2. J.Valentine et al., *Nature Mater.* **8**, 568 (2009).

Золотая “нанозаварка”

Наночастицы золота (нано-Au) всё шире используются в разных областях, например, в химии для получения катализаторов, в электронике для создания новых материалов, в биологии для разработки сенсоров. Об одном из важнейших применений в медицине – в качестве основы для систем доставки антиканцерогенных лекарственных средств – недавно сообщалось в ПерсТе [1]. Однако нельзя не учитывать возможных побочных эффектов от наночастиц, особенно введенных в организм. Хотя сами по себе наночастицы золота низкотоксичные и биологически совместимые, для их синтеза обычно используют вещества, попадание которых в организм недопустимо (например, борогидриды натрия). Не прореагировавшие вещества и возможные побочные вредные продукты приходится удалять. Нужна “зеленая нанотехнология”, которая создает и использует наноматериалы без нанесения ущерба окружающей среде и здоровью человека.

Такой “зелёный» способ получения наночастиц золота придумали учёные из США [2]. Всё удивительно просто и эффективно! Надо только заварить



чай и подсолить его “золотой” солью! Не нужны никакие химические продукты, кроме NaAuCl_4 .

Польза чая известна с очень давних пор (по преданию, он был открыт китайским императором Шэнь Нуном около 2700

г. до н.э.). В последнее время различные научные исследования подтвердили, что фитохимические вещества, содержащиеся в чае (главным образом, полифенолы) обладают капилляроукрепляющими, антиоксидантными, антимикробными и другими важными для здоровья свойствами. Более того, *in vitro* обнаружена антиканцерогенная активность компонентов чая.

Американские исследователи поместили листья черного чая Дарджилинг (100 мг) в стаканчик объемом 10 мл, добавили 6 мл воды и 100 мкл 0,1 М водного раствора NaAuCl_4 (рис.1). Уже через полчаса при 25°C были получены сферические золотые наночастицы размером 15-45 нм. Их сразу отделили от чайных листьев с помощью фильтра.

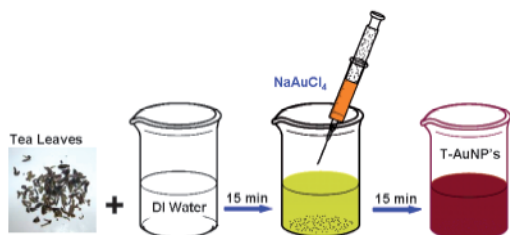


Рис.1. Схема зелёного синтеза “нано-чай-Au”.

Фитохимические вещества чая оказались не только эффективными восстановителями золота из соли, но одновременно и стабилизаторами. Они образовали на наночастицах надежное покрытие, препятствующее агрегации. Исследования *in vitro* продемонстрировали очень хорошую стабильность полученных наночастиц “нано-чай-Au” в различных биологических растворах и отсутствие токсичности для живых клеток.

Такие нетоксичные наночастицы золота, усиленные фитохимическими веществами чайных листьев с антиканцерогенными свойствами, смогут найти самое широкое применение в диагностике и терапии.

О.Алексеева

1. [ПерсТ 16, вып. 9, с.4 \(2009\).](#)
2. *S.K.Nune et al., J. Mater. Chem. 19, 2912 (2009).*

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Водород и графен – друзья навек

Повышенный интерес к графену не угасает, напротив, в последнее время появляется все больше и больше работ посвященных этому материалу. Прежде всего, графен – это перспективный материал для нанoeлектроники. Еще одним направлением

может стать водородная энергетика. Действительно, почему бы не использовать графен в качестве водородозапасающего вещества, превратив его в графан [1]. Гидрирование позволяет также изменять параметры запрещенной зоны, превращая графен в настоящий полупроводник. Однако, ключевым вопросом в проблеме эффективного химического допирования графенового слоя является понимание связывающих свойств атомов водорода на поверхности адсорбента. Именно эта тема затронута в работе [2] коллективом исследователей из нанотехнологического центра iNANO при Aarhus University (Дания). Авторы с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) детально исследовали формирование и структуру водородных кластерных образований на графене и убедились в том, что процесс гидрирования полностью обратим в процессе термического отжига.

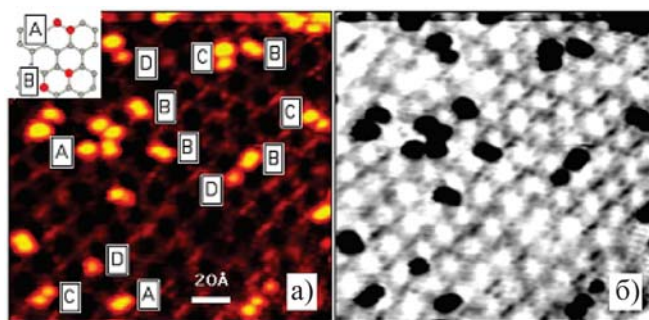


Рис. 1. *a* - СТМ изображение гидрированного графена. Яркие светящиеся участки соответствуют водородным адсорбированным структурам (A = орто-димеры, B = пара-димеры, C = вытянутые димеры, D = мономеры). Вставка: схематическое расположение орто- и пара-димеров на графеновой плоскости. *б* - То же, что и (а) в инвертированной серой цветовой гамме.

Для исследования адсорбции водорода был изготовлен образец графена на подложке из карбида кремния (SiC), который затем подвергали воздействию источника атомов адсорбата (пучок атомов водорода с параметрами: $F = 10^{12} - 10^{13}$ атомов/($\text{cm}^2 \cdot \text{с}$), $T = 1600$ К) в течение 5 с. С помощью дальнейшего детального СТМ анализа было установлено, что адсорбированный водород образует различные конфигурации на поверхности графена (рис. 1). Среди них можно выделить орто- и пара-димеры, а также ряд вытянутых димерных структур и момеры. Адсорбаты идентифицировали по размерам и форме посредством сравнения с экспериментально наблюдаемыми водородными димерными структурами на графите и с помощью моделирования СТМ изображений водорода на графене в рамках теории функционала плотности (DFT). Как показали DFT расчеты, орто- и пара-димеры оказались энергетически более выгодными и, следовательно, более устойчивыми. При дальнейшем “обогащении” образца водородом в течение 90 с при тех же параметрах источника атомы водорода стремятся к формированию значительных кластерных образований на его поверхности (рис. 2а).

ПерсТ, 2009, том 16, выпуск 13/14

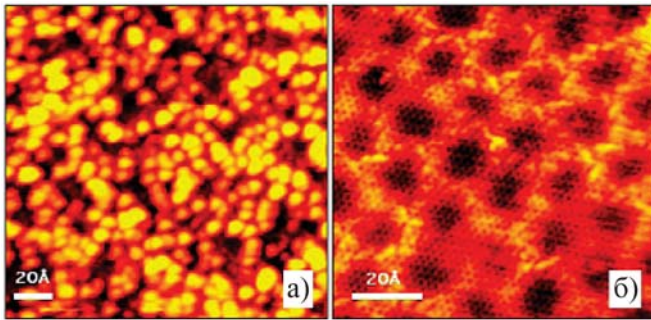


Рис. 2. *а* - СТМ изображение поверхности графена после длительного воздействия источника водорода (90 с). Яркие светящиеся участки соответствуют водородным кластерным образованиям. *б* - Область графена, восстановленная после гидрирования посредством отжига при 800 °С.

Авторам удалось продемонстрировать, что процесс гидрирования полностью обратим, и получить “чистый” графен посредством отжига при температуре 800°С. На рис. 2б показан лист графена после многократно повторенных циклов осаждения-отжига. Никакого заметного разрушения образца при этом не наблюдалось. Авторы также отмечают, что десорбция возможна посредством зонда СТМ, что открывает дополнительные возможности для использования графена в нанoeлектронных устройствах.

М.Маслов

1. [ПерсТ 16, вып. 4, с. 8 \(2009\).](#)
2. R.Balog et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 8744 (2009).

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Магнитные наностержни + пьезоэлектрическая матрица = магнитоэлектрический эффект

В недавнем сообщении ученых из Virginia Polytechnic Institute (США) говорится о том, что в эпитаксиальной нанокompозитной пленке был измерен магнитоэлектрический эффект [1]. Чтобы оценить значение этого результата, необходим небольшой экскурс в область магнитоэлектрических композитных материалов.

Магнитоэлектрическими называют вещества, в которых магнитное поле порождает электрическую поляризацию и, наоборот, электрическое поле порождает намагниченность, причем речь идет о статических, а не меняющихся во времени полях, что отличает магнитоэлектрические явления от электромагнитных. С момента открытия магнитоэлектрических эффектов в веществе прошло почти полвека, за это время было обнаружено множество соединений с магнитоэлектрическими свойствами, но они в большинстве своем проявляют их только при низких температурах. Вот почему исследователи обратились к другой возможности – созданию искусственных композитных сред с магнитоэлектрическими свойствами [2]. Первые попытки создать магнитоэлектрические композиты были предприняты в 70-х годах прошлого столетия. Это были смеси двух порошков: первый – магнитоэлектрический, *ПерсТ*, 2009, том 16, выпуск 13/14

его частички деформировались под действием магнитного поля; второй представлял собой пьезоэлектрическую керамику, электрически поляризуемую при деформации. Если такую смесь помещали в магнитное поле, то частицы магнитоэлектрического материала, деформируясь, механически воздействовали на соседние частицы пьезоэлектрического материала, а те электрически поляризовались, порождая разность потенциалов на границах композита. Получалось своего рода произведение эффектов: “магнито-упругий” × “упруго-электрический” = магнитоэлектрический.

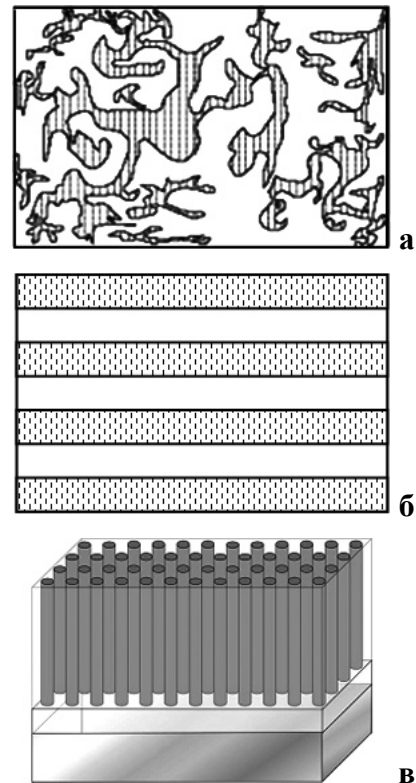


Рис 1. Композитные материалы: а) объемные, б) слоистые, в) столбчатые

Однако невозможность надежного контроля химического состава и микроструктуры таких *объемных композитов* приводило к тому, что величины эффектов менялись от образца к образцу, а слияние частичек магнитоэлектрической фазы в проводящие каналы (рис.1а) резко ухудшало диэлектрические свойства материалов. Неудача с первыми композитами привела исследователей к идее *слоистых композитов*, которые состояли из чередующихся слоев магнитоэлектрического и пьезоэлектрического материала (рис. 1б), склеенных вместе (для этой цели чаще всего использовался обыкновенный эпоксидный клей). Такое четкое разделение слоев позволило лучше контролировать химический состав, также исключалась возможность образования проводящих каналов в вертикальном направлении. Высокие величины магнитоэлектрических коэффициентов слоистых структур (до 10 В/(см·Э)) позволяют создавать на их основе датчики магнитного поля с чувствительностью до 1 нТл.

Нанотехнологический век диктует свои стандарты: лучше, если структуры будут самоорганизовываться при эпитаксиальном росте. Первые попытки создать такие структуры были предприняты в 1994 г., но они дали обескураживающие результаты: величины магнитоэлектрических эффектов были незначительны в сравнении с многослойными структурами. Причиной тому служило жесткое сцепление слоев с подложкой, на которую осаждалась пленка, что мешало деформации в плоскости (а значит, и деформации в перпендикулярном направлении, напрямую связанной с первой коэффициентом Пуассона). Решение этой проблемы было найдено спустя десять лет [3] с изготовлением *столбчатых наноструктур*, в которых связь с подложкой уже не препятствовала растяжению/сжатию столбцов в вертикальном направлении (рис. 1 в). Самоорганизация таких структур наблюдается при гетероэпитаксии – одновременном осаждении на подложку двух фаз: пьезоэлектрической и магнитострикционной. При этом та из фаз, которая не смачивает поверхность подложки, самоорганизуется в столбики, а вторая образует матрицу.

Несмотря на то, что первые такие столбчатые структуры были синтезированы в 2004 г., в них долгое время не удавалось напрямую наблюдать магнитоэлектрический эффект — о взаимодействии двух компонент можно было догадываться только по косвенным признакам, например, в виде скачка намагниченности вблизи температуры сегнетоэлектрического перехода или переключения намагниченности в относительно небольшом магнитном поле 700 Э при одновременном приложении электрического поля смещения. Сложности с непосредственным измерением магнитоэлектрического эффекта были связаны с низким сопротивлением пленок (наличие токов утечки), а также с тем, что при уменьшении толщины пленок до 100 нм величины измеряемых электрических напряжений составляют уже микровольты.

В недавней работе [1] для измерения магнитоэлектрического сигнала традиционная схема с использованием индуктивных катушек для создания переменного магнитного поля была заменена механической колебательной системой, в которой переменное поле создавалось вибрирующими постоянными магнитами. Таким образом удавалось избежать электрических наводок в катушках, индуктивно связанных с проводами, прикрепленными к образцу для измерения электрического напряжения. Измерения велись на гетероэпитаксиальных пленках (толщиной от 150 нм до 2.4 мкм) со столбчатыми структурами (феррит CoFe_2O_4 со структурой шпинели, диаметр столбиков ~ 100 нм) в матрице из пьезоэлектрического материала (феррит висмута BiFeO_3). В результате удалось показать, что они не только проявляют ферромагнитные и сегнетоэлектрические свойства, свойственные каждому из ком-

понентов по отдельности (поляризация насыщения 60 мкКл/см^2 , намагниченность 400 Гс), но также характеризуются взаимосвязью между магнитной и электрической подсистемами в виде магнитоэлектрического эффекта 20 мВ/(см·Э). Несмотря на относительно небольшую величину эффекта, этот результат открывает путь к созданию нанокomпозитных материалов, на основе которых можно создавать миниатюрные датчики магнитного поля и устройства спинтроники.

А.Пятаков

1. Li Yan et al., *Appl. Phys. Lett.* **94**, 192902 (2009).
2. М.И.Бичурин и др., *Магнитоэлектрические материалы*, М.: изд. "Академия Естествознания", 2006.
3. H.Zheng et al., *Science*, **303**, 661 (2004).

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

Газовый сенсор на основе графена

Получив в свое распоряжение такого нового представителя семейства углеродных наноструктур, каким являются графены, исследователи обратили свои усилия на исследование физико-химических свойств этих объектов, а также на возможности их прикладного использования. Решению этой задачи способствуют такие привлекательные характеристики графенов, как термическая, механическая и химическая стабильность, а также высокая чувствительность электронных параметров к наличию молекул различного сорта, сорбированных на поверхности графенов. Указанная чувствительность определяет возможность разработки на основе графенов нового типа сенсоров, представляющих собой высокочувствительные датчики, способные регистрировать малейшие примеси определенных газов в атмосфере. Такая возможность была продемонстрирована недавно группой исследователей из University of Wisconsin-Milwaukee и Argonne National Laboratory (США) [1]. При этом использовали наиболее простой способ получения графенов в макроскопических количествах, основанный на окислении графита с последующим расслоением (экслолиацией) в жидкости (например, в воде) в результате ультразвуковой обработки. Последующее химическое восстановление оксида графена с помощью гидразина позволяет получить графеновые листы, из которых удалено значительное количество кислорода. Для изготовления сенсора несколько капель суспензии, содержащей такие листы, наносили на кремниевую подложку, покрытую слоем SiO_2 толщиной 200 нм, а также тонкими золотыми полосками, отстоящими друг от друга на расстоянии около 1 мкм. В результате испарения растворителя отдельные чешуйки графена попадали в промежуток между электродами, что приводило к образованию двухконтактного либо трехконтактного полевого транзистора. В последнем случае в качестве запирающего электрода использовалась тыльная сторона кремниевой пластины. Для исследования

сенсорных характеристик этого прибора сравнивали вольт-амперные характеристики образцов, измеренные в атмосфере чистого воздуха и воздуха с добавлением NO_2 после предварительной термообработки при температуре 100, 200 и 300°C. Измерения показали, что как электрические, так и сенсорные характеристики полученных приборов весьма чувствительны к температуре термообработки. В то время как исходный прибор и прибор, обработанный при температуре 100°C, характеризуются весьма низкой проводимостью (сопротивление достигает десятков ГОм), термообработка при 200°C и выше приводит к снижению этого параметра до ~750 кОм. Это обусловлено удалением остатка кислорода с поверхности графенов, наличие которого препятствует переносу электрического заряда. Электрические характеристики образцов, подвергнутых термообработке при температуре 200°C и выше, оказались весьма чувствительными к присутствию в атмосфере примесей NO_2 на уровне нескольких десятков ppm. При этом сорбция молекул NO_2 приводит к снижению сопротивления образца, что связано с увеличением концентрации дырок в полупроводниках *p*-типа, какими являются частично окисленные графеновые листы. Сравнение сенсорных характеристик образцов, отожженных при температурах 200 и 300°C, показывает, что повышение температуры отжига повышает чувствительность прибора не более чем на 10%. Однако, наряду с эффектом некоторого повышения чувствительности прибора с ростом температуры термообработки наблюдается значительное увеличение времени восстановления чувствительной части прибора до своего исходного состояния. Впрочем, восстановление может быть ускорено в результате ультрафиолетового облучения образца.

А.Елецкий

1. G.Lu et al., Appl. Phys. Lett. 94, 083111 (2009).

Получение графеновых пленок большой площади

Графены, обладающие рекордной теплопроводностью и электропроводностью, а также повышенной механической и термической стабильностью, имеют значительные перспективы использования в нанoeлектронике, нанoeлектромеханике и при создании новых материалов с улучшенными механическими характеристиками. Для реализации этих перспектив необходимо разработать достаточно надежные и технологичные методы получения графенов заданной структуры в макроскопических количествах. Среди наиболее распространенных методов решения этой задачи следует в первую очередь упомянуть химический подход, включающий в себя окисление графита, его последующую эксфолиацию (отделение слоев друг от друга) и химическое восстановление полученных слоев до графенов с помощью, например, гидразина. Альтернативный подход основан на использовании химического

осаждения паров (CVD), широко применяемого для получения углеродных нанотрубок. Согласно этому подходу, графены растут в результате термического разложения углеродосодержащих газообразных соединений на поверхности металлического катализатора. Недавно группе во главе с одним из основоположников наноуглеродной науки проф. M.Dresselhaus из Massachusetts Institute of Technology (США) [1] удалось, используя CVD, получить слой графенов площадью порядка 6 см². В качестве катализатора использовали поликристаллическую пленку Ni толщиной порядка 500 нм, нанесенную на подложку SiO₂/Si, которую нагревали до температуры 900°C и в течение 20 мин отжигали в потоке H₂ и Ar (400 и 600 см³/мин, соответственно). Это привело к трансформации микроструктуры никелевой пленки с образованием зернистой структуры. Подготовленную таким образом подложку в течение 5 мин обжигали при 1000°C в токе H₂ + CH₄ (скорость 1400 см³/мин) при содержании метана несколько десятых процента, что сопровождалось термокаталитическим разложением метана и диффузией атомов углерода внутрь никелевых зерен. В результате последующего охлаждения подложки до 500°C в потоке Ar + H₂ на ней образовывалась графеновая пленка.

Наблюдения, выполненные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, показали, что параметры полученных графеновых пленок существенно зависят от сочетания трех факторов: размера зерен Ni катализатора, содержания метана в рабочей газовой смеси, скорости охлаждения образца после проведения CVD процедуры. Так, при относительно высоком содержании метана (0.7 %) образуются преимущественно графены, содержащие более двух слоев. При умеренном содержании метана (0.5 - 0.6%) и относительно низких скоростях охлаждения образца ($dT/dt < 25^\circ\text{C}/\text{мин}$) доля одно- и двухслойных графенов оказывается весьма высокой (около 87%). Площадь графеновой пленки определяется площадью подложки, покрытой никелевой пленкой, и в данном эксперименте достигало 6 см². Несомненно, площадь можно легко увеличить при использовании более крупных подложек. В этом случае, согласно измерениям, выполненным с помощью атомного силового микроскопа, характерная высота однослойных и двухслойных графеновых листов составила 0.72 и 1.16 нм, соответственно. Удельное электрическое сопротивление пленок, полученных при высоком и умеренном содержании метана, измеренное четырехконтактным методом, составило ~ (0.5 – 1) кО/см² и (3 – 5) кО/см², соответственно. Таким образом, описанная работа продемонстрировала возможность получения проводящих пленок большой площади, состоящих преимущественно из однослойных и двухслойных листов графена.

А.Елецкий

1. A.Reina et al., Nano Research 2, 509 (2009).

ВЕСТИ С КОНФЕРЕНЦИЙ

Выездная сессия Совета

Важную работу по пропаганде науки, научных достижений, поддержанию высокого уровня общения в научном сообществе ведут Научные советы РАН. Это - работающие на общественных началах, научно-консультативные органы, основными задачами которых являются анализ состояния исследований по соответствующим направлениям и координация научных исследований, выполняемых учреждениями и организациями различного ведомственного подчинения.

Одним из приоритетных направлений работы Научного Совета РАН по физике конденсированных сред является организация конференций, школ, семинаров по тематике Совета. После многолетнего перерыва Совет возобновил такую форму работы, как проведение выездных сессий Совета.

Очередная выездная сессия состоялась с 15 по 18 июня 2009г., на базе КФТИ КазНЦ РАН им. Е.К. Завойского (г. Казань). Было заслушано и обсуждено 23 обзорных доклада, отражающих состояние научных исследований в данной области физики. Участники сессии посетили лаборатории КФТИ КазНЦ РАН и кафедры Казанского государственного университета.

Основные направления исследований КФТИ КазНЦ РАН связаны с физикой конденсированных состояний, радиоспектроскопией, молекулярной фотохимией. В институте ведется большая работа с молодыми кадрами, действует система подготовки научных кадров высокой квалификации студент-стажер-аспирант-научный сотрудник. Работа со студентами начинается на кафедре химической физики физического факультета Казанского госуниверситета, которая базируется в КФТИ КазНЦ РАН. На участников Сессии большое впечатление произвела доброжелательная творческая атмосфера в научном коллективе института, высокий уровень проводимых в нем исследований и хорошее оснащение научным оборудованием лабораторий, в особенности наличие очень хорошего парка приборов для ЭПР и ЯМР исследований.

Хотелось бы отметить высокий уровень результатов научных исследований, представленных на Сессии. В частности, среди результатов полученных в КФТИ КазНЦ РАН особый интерес вызвали результаты, представленные в докладах П.В. Лексина "Триплетная сверхпроводимость в тонкопленочных гетероструктурах сверхпроводник/ферромагнетик", Р.М. Баязитова "Импульсная тонкопленочная модификация полупроводниковых структур" и Р.М. Мамина "Уникальные магнитоэлектрические свойства и локально-индуцированные полярные состояния в манганитах". Большой интерес участников (а также бурное обсуждение) вызвали доклады Ю.А. Изюмова "Новый класс ВТСП в FeAs-соединениях" (ИФМ УрО РАН, Екатеринбург) и А.М. Глезера "Физика больших пластических деформаций" (ЦНИИЧермет, Москва).

Информацию о Выездной сессии Совета можно посмотреть на сайте <http://sovetfks.issp.ras.ru>

КОНФЕРЕНЦИИ

VII Национальная конференция "Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-био-инфо-когнитивные технологии" (РСНЭ-НБИК 2009), 16-21 ноября 2009, Москва, Россия

Тематика

- Биомолекулярные структуры, биосовместимые и органические материалы
- Поверхности и слоистые наносистемы
- Структура и динамика трёхмерных систем
- Информационные и когнитивные технологии
- Численные методы, компьютерное моделирование, теория рассеяния и дифракции
- Аппаратурно-методическое обеспечение эксперимента

Важные даты

Регистрация до **1 октября 2009 г.**

прием докладов - **1 сентября 2009 г.**

E-mail: rsne@crys.ras.ru

Web: <http://www.crys.ras.ru/rsne/>

Экспресс-бюллетень ПерсТ издается совместной информационной группой ИФТТ РАН и РНЦ «Курчатовский институт»

Ответственный редактор: И.Чугуева, e-mail: irina@issp.ras.ru

Научные редакторы К.Кугель, Ю.Метлин

В подготовке выпуска принимали участие: О.Алексеева, В.Вьюрков, А.Елецкий, М.Маслов, Л.Опенев, А.Пятаков

Компьютерный ввод, макет: И.Фурлетова

Адрес редакции: 119296 Москва, Ленинский проспект, 64^а