

В этом выпуске:

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

Нанопочки – новые углеродные наноструктуры

"NanoBuds" (нанопочки) – так назвали авторы статьи [1] открытые ими новые углеродные наноструктуры: одностенные нанотрубки с фуллеренами, расположенными на нанотрубках подобно почкам на ветках деревьев (см. рис.1). Большинство фуллеренов представляет собой кластеры C_{42} и C_{60} , хотя были зарегистрированы и самые маленькие фуллерены C_{20} (см. рис. 2).

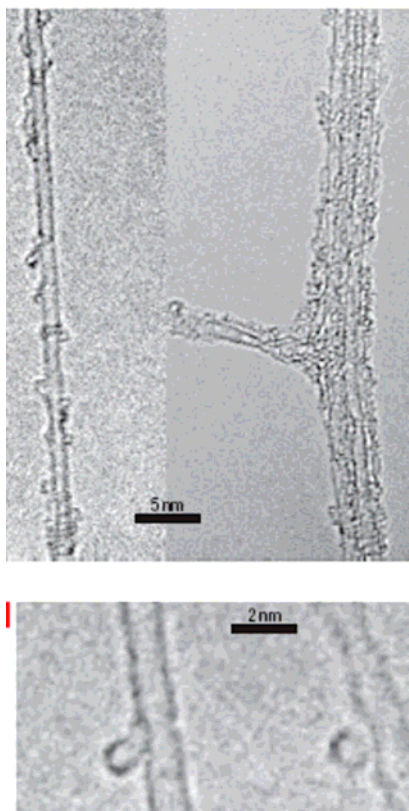


Рис. 1. Изображения нанотрубок с прикрепленными к ним фуллеренами (получены методом просвечивающей электронной микроскопии)

Ключевым фактором для синтеза нанопочек является присутствие в атмосфере паров H_2O и CO_2 . Оптимизация условий изготовления позволила достичь плотности фуллеренов на нанотрубках свыше 1 фуллерен/нм. Фуллерены прикреплены к нанотрубкам очень прочно: они не смещаются при воздействии иглы СТМ и электронного пучка просвечивающего микроскопа, не "отпочковываются" при нагревании до $700^{\circ}C$ и не растворяются в органических растворителях, что свидетельствует о ковалентной природе их взаимодействия с нанотрубками (см. рис. 3).

Наличие большого числа сильно искривленных "поверхностей" фуллеренов облегчает автоэлектронную эмиссию из нанопочек: пороговая напряженность поля составляет $0.65V/\mu m$, что в 3 раза меньше, чем у "гладких" одностенных нанотрубок, а ток эмиссии значительно больше. Новый наноматериал обладает рядом особенностей, благоприятствующих его практическому применению. Например, фуллереновое покрытие препятствует слипанию нанотрубок в больших массивах, а неоднородность

И далее ...

- 2 Недвумерный графен
- 3 Эффект Джозефсона в графене
- 4 Углеродные нанотрубки с сахаром против сибирской язвы

Перспективы хранения гитана в нанопористом углероде

СВЕРХПРОВОДНИКИ

- 5 Две сверхпроводящие щели в $La_{1.83}Sr_{0.17}CuO_4$

НАНОСТРУКТУРЫ

- 6 Кремниевые мембраны для нанообъектов

электронных характеристик вдоль оси нанотрубки можно использовать в наноэлектронике (устройства памяти, декодеры, квантовые точки). Не-

маловажна и простота изготовления нанопочек: комнатная температура, атмосферное давление, любые подложки.

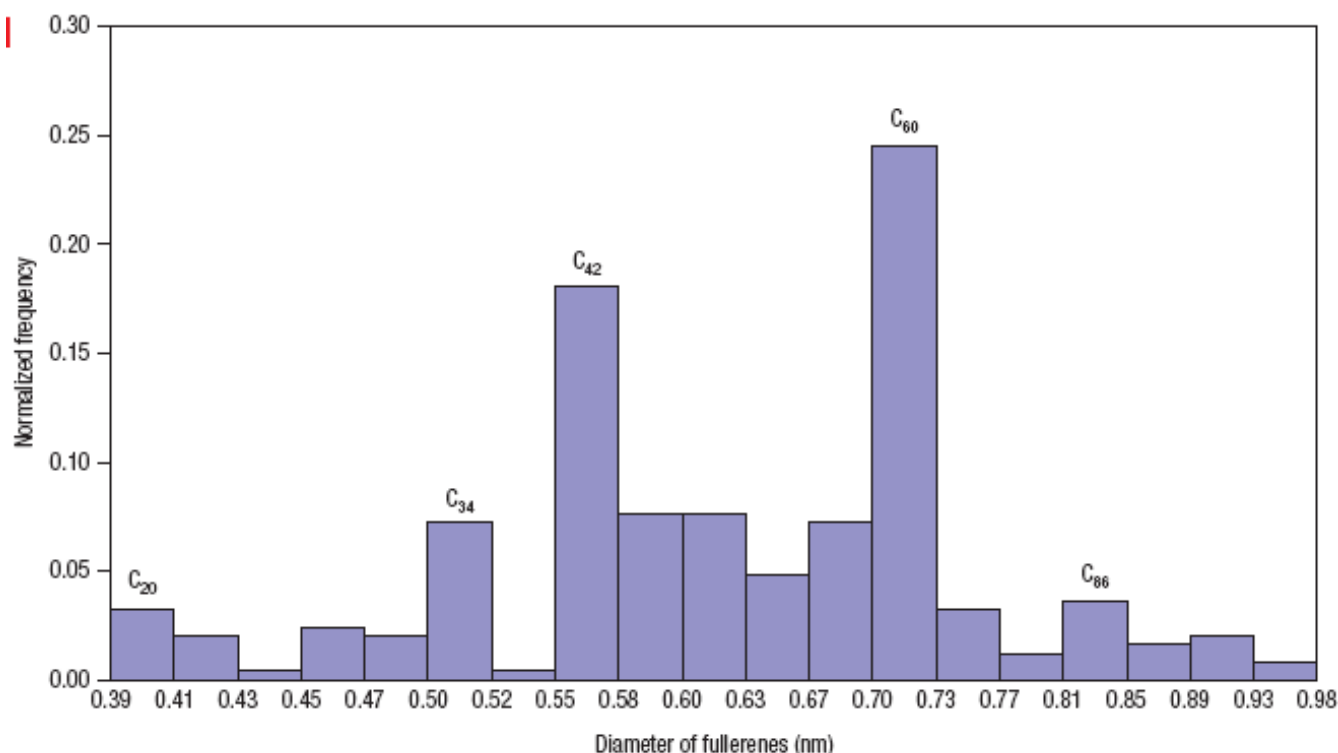


Рис. 2. Гистограмма распределения фуллеренов-нанопочек по размерам

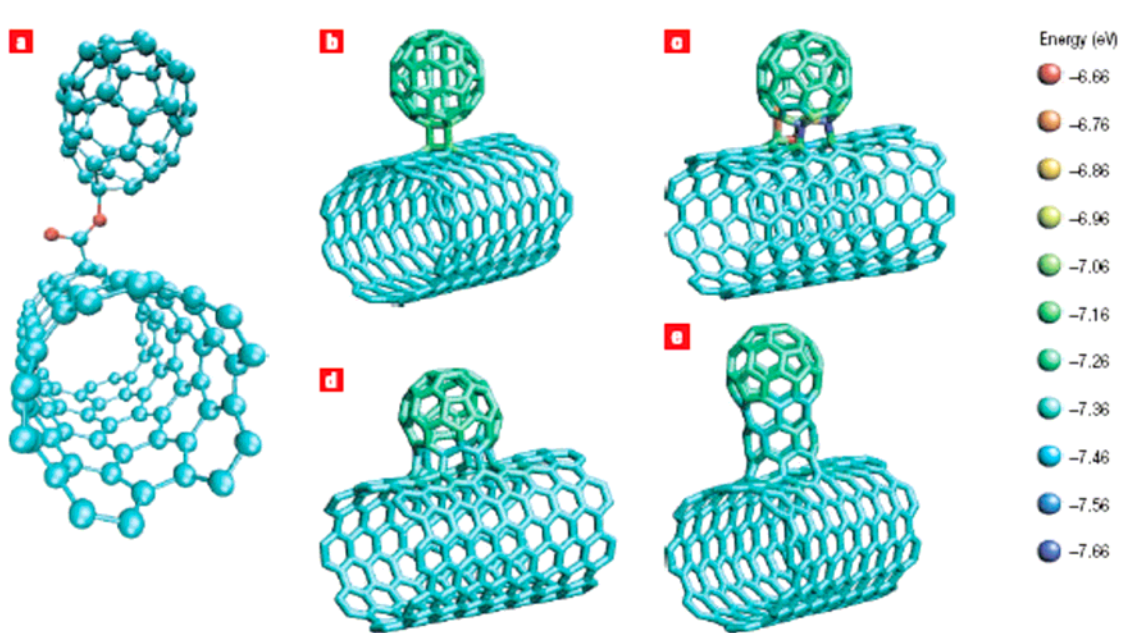


Рис. 3. Возможные варианты ковалентных связей между фуллеренами и нанотрубками (справа – "цветовая карта" энергий связи отдельных атомов).

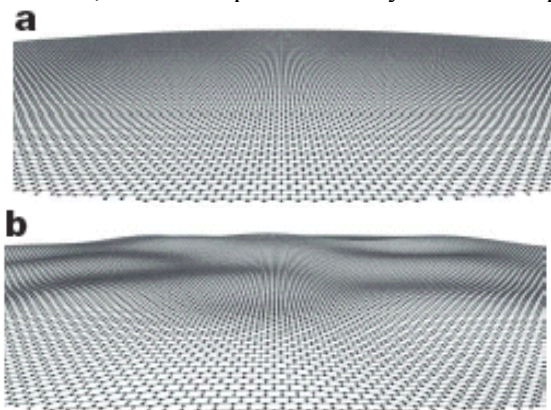
A.G.Nasibulin et al., Nature Nanotechnology 2, 156 (2007)

Недвумерный графен

Повышенный интерес физиков к графену – монослою атомов углерода – обусловлен прежде всего его необычной электронной структурой: носители заряда в графене ведут себя подобно безмассовым релятивистским частицам (дираковским фермионам). Однако не меньший интерес представляет собой и атомная структура графена. Обычно гра-

фен рассматривают как двумерный материал с гексагональной решеткой и почти идеальным расположением атомов (следствием которого является, в частности, очень большая – до одного микрона – длина свободного пробега носителей заряда). Вообще-то, согласно теории, двумерные кристаллы не могут существовать, поскольку тепловые флуктуации приводят к их плавлению. Это справедливо, однако для

собственно двумерного пространства, тогда как графен является частью пространства трехмерного, то есть может каким-то образом деформироваться в поперечном направлении (например, изгибаться). Ранее теоретически была отмечена возможность стабилизации плоского монослоя за счет взаимодействия между продольными и поперечными длинноволновыми модами колебаний составляющих его атомов. Между тем все исследованные до настоящего времени графеновые слои не были изолированы от окружения, а представляли собой фактически части трехмерных объектов, поскольку либо поддерживались подложкой, либо внедрялись в какую-либо матрицу.



Схематическое изображение идеального и "реального" (по данным эксперимента) монослоя графена

В работе [1] экспериментально изучена структура чешуек графена, подвешенных к металлическому "микроэшафоту" (подробности о технологии их изготовления см. в [1]). Просвечивающая электронная микроскопия и электронная дифракция показали, что при сканировании вдоль графенового слоя нормаль к поверхности поворачивается на несколько градусов, то есть слой не является абсолютно плоским. Высота "волн", образующихся при изгибе графена (см. рис.), достигает, как показали сделанные в [1] оценки, $h \approx 1$ нм. Интересно, что в двухслойных чешуйках величина h значительно меньше, а поверхность образцов, образованных тремя и более графеновыми слоями, является атомарно гладкой. Дефекты (например, дислокации) обнаружены не были. Таким образом, структурная устойчивость монослоев графена обусловлена их деформацией. По-видимому, именно эта деформация приводит к подавлению эффекта слабой локализации носителей в графене [2]. Как она сказывается на других свойствах "свободного графена", покажут дальнейшие исследования.

1. J.C.Meyer et al., *Nature* **446**, 60 (2007)
2. S.V.Morozov et al. *Phys.Rev.Lett.* **97**, 016801 (2006)

Эффект Джозефсона в графене

Сотрудники Delft Univ. Technology (Голландия) сообщили о наблюдении эффекта Джозефсона в туннельном контакте из монослоя графена, расположенного между двумя сверхпроводящими электродами Ti/Al , отстоящими на расстояние $(100 \div 500)$ нм друг от друга [1]. Концентрация носителей заряда в графене контролировалась путем подачи напряжения V_G на дополнительный управляющий электрод. При $T < T_c \approx 1.3$ К сверхток через контакт протекал в отсутствие на нем напряжения (рис. 1a). Зависимость критического сверхтока I_c от магнитного поля имела типичный фраунгоферовский вид с, по крайней мере, шестью четко различимыми максимумами (рис. 1b). В СВЧ-поле с частотой ω на ВАХ имелись ступеньки Шапиро высотой $\eta\omega/2e$ (нестационарный эффект Джозефсона). Изменение положения уровня Ферми (из валентной зоны в зону проводимости и обратно) путем изменения V_G показало, что сверхток переносят как электроны, так и дырки, то есть устройство функционирует как биполярный сверхтоковый транзистор. Любопытно, что зависимость $I(V_G)$ оказалась несимметричной относительно V_D (величины V_G , при которой уровень Ферми находится в так называемой "дираковой точке" – точке соприкосновения валентной зоны и зоны проводимости). Причины этой асимметрии пока остались невыясненными.

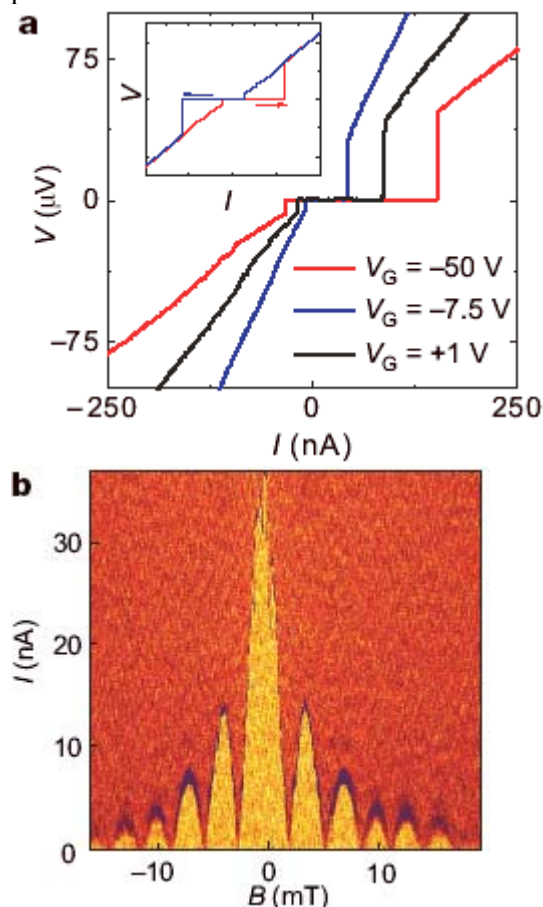


Рис. 1. а - ВАХ туннельного контакта графен- Ti/Al при различных значениях V_G ; б - зависимость тока через контакт от магнитного поля при $T = 30$ мК. Желто-оранжевая область - $dI/dV = 0$, красная область - $dI/dV \neq 0$.

1. H.B.Heersche et al, *Nature* **446**, 56 (2007)

Углеродные нанотрубки с сахаром против сибирской язвы

Сибирская язва – острая инфекционная болезнь, которая поражает главным образом домашний скот, но может передаваться и людям. Хотя для выявления и ликвидации очагов инфекции осуществляется постоянный ветеринарно-санитарный надзор и в неблагополучных районах проводится вакцинация сотрудников животноводческих хозяйств и владельцев скота*, периодически в разных странах мира возникают заболевания, и последствия бывают очень тяжелыми. Возбудителем сибирской язвы является бактерия (палочка длиной 6-10 мкм и шириной 1-1.5 мкм), которая в окружающей среде образует чрезвычайно устойчивые споры. Для разработки эффективных мер по обнаружению и обеззараживанию спор бактерий сибирской язвы (*Bacillus anthracis*) очень важно найти соединения, которые обеспечили бы их связывание или агрегацию. С этой целью проводятся исследования различных лигандов на основе природных и синтетических биоактивных олигомеров и полимеров; предполагалось, что полезными могут оказаться углеводы.

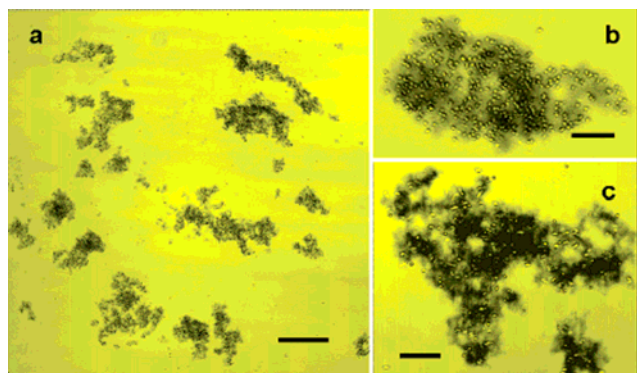


Рис. 1. Фотографии с оптического микроскопа, показывающие агрегацию спор сибирской язвы, вызванную Ман-ОСНТ (а) и (б) и Гал-ОСНТ (с) при введении Ca^{2+} . Недавние результаты работы [1], выполненной в *Clemson Univ.* (США), продемонстрировали эффективность применения одностенных углеродных нанотрубок (ОСНТ)! Правда, сначала их нужно «подсластить». Исследователи провели функционализацию ОСНТ сахаром (точнее, моносахаридами - галактозой и маннозой). Полученные образцы Гал-ОСНТ и Ман-ОСНТ хорошо растворимы в воде или водном буферном растворе и, что очень важно, обладают абсолютной биосовместимостью. Из спор сибирской язвы (был взят неvirulentный, то есть не патогенный штамм, но, тем не менее, приняты все меры предосторожности) была приготовлена суспензия. Затем к суспензии добавили раствор нанотрубок «с сахаром», а после образования однородной смеси – водный раствор $CaCl_2$. Мгновенно образовались агрегаты. В контрольном образце никакой агрегации не наблюдали. Размеры агрегатов были, по крайней мере, 10 мкм, в то время как

размер спор составляет порядка 1 мкм в диаметре и 2 мкм в длину. Споры в агрегатах «завернуты» в ОСНТ (см. рис. 1 и рис. 2).

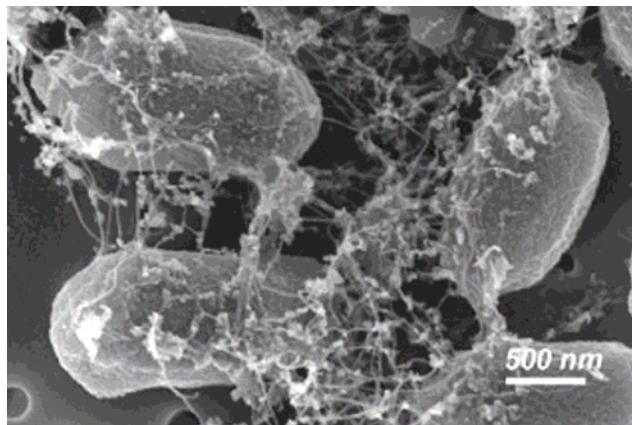


Рис. 2. SEM изображения, показывающие взаимодействие Ман-ОСНТ со спорами сибирской язвы.

Интересным и в какой-то мере удивительным оказалось то, что система нанотрубка–моносахарид является уникальной в отношении связывания спор сибирской язвы. Полимерные наночастицы с присоединенными маннозой или галактозой вызывают заметную агглютинацию кишечных палочек, но никакого взаимодействия со спорами сибирской язвы не наблюдали как в отсутствие, так и в присутствии Ca^{2+} . По-видимому, для взаимодействия с поверхностью спор требуется специфическое размещение углеводных лигандов, что обеспечивается структурой одностенных нанотрубок. Конечно, еще предстоит изучить механизм взаимодействия, однако авторы считают, что обнаруженная ими агрегация спор безусловно может быть использована для борьбы с биотерроризмом. Например, один из путей заражения с тяжелыми, даже летальными последствиями – через дыхательные пути, а агрегированные споры в этом отношении менее опасны.

* Впервые эффективность вакцинации против сибирской язвы публично продемонстрировал Л. Пастер еще в 1881 г. У его идей было много противников, и чтобы убедить их, он на глазах у зрителей ввел 100 овцам ослабленную культуру микроорганизмов. После соответствующего периода времени, необходимого для развития иммунитета, эти овцы и 100 контрольных были публично заражены большой дозой культуры сибирской язвы. Спустя 1-2 дня больше 20 из невакцинированных овец погибло, у остальных были характерные симптомы сибирской язвы, в то время как все вакцинированные животные были совершенно здоровы.

О.Алексеева

1. H.Wang et al. *J.Am.Chem.Soc.* **128**, 13364 (2006)

Перспективы хранения гитана в нанопористом углеводе

В то время как ученые разных стран продолжают поиски эффективных углеродных сорбентов водорода, авторы [1] представили первые (теоретические) ре-

Перст, 2007, том 14, выпуск 5

зультаты, посвященные хранению нового перспективного топлива – водородно-метановой смеси (hythane)* в нанопористом углероде. Hythane можно назвать мостиком между обычным бензином и водородом для будущих автомобилей на топливных элементах. Добавка водорода существенно улучшает сгорание метана в двигателе и заметно снижает содержание вредных примесей в выхлопных газах. Обеспечение эффективного хранения такой смеси на борту является важной задачей.

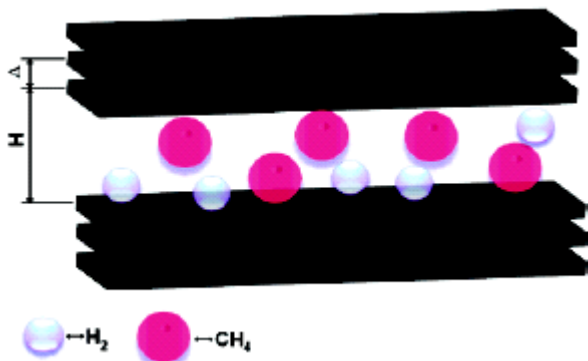


Рис. 1. Молекулярная модель адсорбции смеси водорода и метана в щелевидной углеродной поре

Результаты проведенного в [1] моделирования методом Монте-Карло показали, что углерод со щелевидными порами позволяет хранить hythane (смесь, содержащую 20 об.% водорода) при температурах, близких к комнатной и невысоких давлениях смеси (~ от 0.4 до 2МПа). Оптимальная ширина пор составляет 0.7нм (рис. 1). При этих мягких условиях запасенная объемная энергия превышает величину 5.4МДж/дм³, установленную Freedom CAR как цель 2010 г., и приближается к цели 2015 г. (9.7МДж/дм³). Более того, показано, что такой метод хранения гораздо эффективнее, чем хранение в баллонах под давлением. Авторы предлагают простую систему, состоящую из основного баллона с углеродным наноматериалом, в порах которого находится физически адсорбированная смесь, и дополнительного небольшого контейнера с метаном (также возможно использование адсорбента) для регулирования состава десорбированного газового потока. Дело за экспериментаторами: требуется изготовить углеродный адсорбент с нужными щелевидными порами (может быть, графитовые нановолокна?) и проверить адсорбцию смеси. Остается только надеяться, что не произойдет (как говорил британский ученый Т.Гексли), «вечной трагедии науки», когда «уродливые факты убивают красивые гипотезы».

* Водородно-метановая смесь hythane (*hydrogen/methane*), в русскоязычной литературе – *гитан*, или *вотан (водород/метан)*, обычно содержит 10-20 объемных % водорода (5-7% по энергии). Американская компания Hythane запатентовала 20% смесь водорода и природного газа и проводит испытания или уже эксплуатирует транспорт на этой смеси в ряде штатов, а *Перст*, 2007, том 14, выпуск 5

также в Китае и Индии. (Китай к началу пекинских Олимпийских игр 2008 г намеревается перевести 10 000 дизельных автобусов на Hythane).

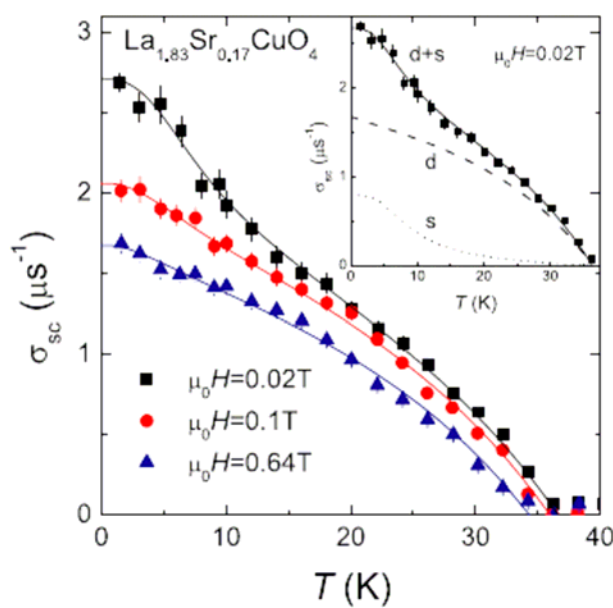
О.Алексеева

1. P.Kowalezyk et al. *J. Phys. Chem. B* **110**, 23770 (2006)

СВЕРХПРОВОДНИКИ

Две сверхпроводящие щели в $La_{1.83}Sr_{0.17}CuO_4$

Пока одни спорят, есть ли в спектре возбуждений ВТСП сразу две разные щели (сверхпроводящая и псевдощель) или же, в зависимости от конкретных величин температуры и концентрации носителей, только одна из них (см. ссылки в [1,2]), другие утверждают, что и собственно сверхпроводящих щелей в ВТСП как минимум две. Причем не просто утверждают, но и подкрепляют свои слова экспериментальными фактами. В недавней работе [3] интернационального коллектива специалистов из Швейцарии, Грузии и Германии под руководством нобелевского лауреата К.А.Мюллера была изучена зависимость глубины проникновения λ_{ab} параллельного оси c магнитного поля от T и H в слегка передопированных монокристаллах ВТСП $La_{1.83}Sr_{0.17}CuO_4$ с $T_c = 36.2$ К и шириной перехода 1.5К. В слабых полях был обнаружен изгиб зависимости $\lambda_{ab}^{-2}(T)$ при $T = (10 \div 15)$ К (см. рис.), который авторы объяснили наличием двух сверхпроводящих конденсатов с разной (s -волновой и d -волновой) симметрией параметра порядка.



Температурные зависимости скорости релаксации спина мюонов $\sigma_{sc} \sim \lambda_{ab}^{-2}$ в кристаллах $La_{1.83}Sr_{0.17}CuO_4$ при различных величинах магнитного поля. Символы – экспериментальные данные, сплошные кривые – теоретические зависимости, полученные в рамках двухщелевой модели. Штриховая и пунктирная линии на вставке – парциальные вклады от d -волновой и s -волновой компоненты, соответственно.

Полученные результаты удалось количественно описать в рамках двухщелевой модели. При этом для $\Delta_s(0)$ и максимальной величины $\Delta_d(0)$ были получены

значения $(1.6 \pm 0.1)\text{мэВ}$ и $(8.2 \pm 0.1)\text{мэВ}$, соответственно. Увеличение магнитного поля ведет к исчезновению перегиба на кривой $\lambda_{\text{аб}}^{-2}(T)$ из-за более быстрого подавления s -волновой сверхпроводимости. Точно такое же изменение формы зависимости $\lambda_{\text{аб}}^{-2}(T)$ с ростом H имеет место в сверхпроводнике MgB_2 [4], для которого существование двух сверхпроводящих щелей надежно установлено. Интересно, что аналогичное поведение $\lambda_{\text{аб}}^{-2}(T, H)$ наблюдается в Y-123 , Y-124 , Pr-201 и других системах ВТСП (см. ссылки в [3]), из чего можно сделать вывод о двухщелевой сверхпроводимости всех ВТСП. Авторы [3] отмечают, что появление s -волновой щели может быть связано с энергетической зоной, образующейся из-за перекоков электронов между слоями CuO_2 .

Л. Опенов

1. A.J. Millis, *Science* **314**, 1888 (2006)
2. *ПерсТ* **14**, №3, с.2 (2007)
3. R. Khasanov et al., *Phys. Rev. Lett.* **98**, 057007 (2007)
4. S. Serventi et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 217003 (2004)

НАНОСТРУКТУРЫ

Кремниевые мембраны для нанобъектов

Нанопористые мембраны широко используются в современной медицине (например, для фильтрации и разделения протеинов крови в искусственных почках). Они применяются также в ирригации для опреснения и очистки воды. Объем рынка таких мембран ежегодно превышает миллиард долларов. Технология их изготовления хорошо развита. Она основана на осаждении полимеров из раствора, в результате чего образуются зерна микро- и нанометрового размера, области между которыми формируют систему пор, пронизывающих весь образец (см. рис. 1а). В мембранах толщиной $D \approx 500\text{нм}$ характерный размер пор составляет $d = (1 \div 50)\text{нм}$. Из-за большой величины отношения D/d скорость фильтрации оказывается низкой, а сильный разброс по d приводит к тому, что через такие поры просачивается много "нежелательных" макромолекул. Толщину мембран не удастся существенно уменьшить за счет выбора других исходных материалов и/или изменения технологических параметров. Поэтому единственной возможностью повысить скорость фильтрации остается увеличение d до $\sim D$, что, в свою очередь, делает невозможной фильтрацию частиц с $d \sim 10\text{нм}$.

Принципиально новый тип наномембран – ультратонкие слои пористого нанокристаллического кремния (porous nanocrystalline silicon, pnc-Si) – предложен в работе [1] американских ученых из Univ. Rochester (см. рис. 1б). Эти мембраны сочетают малую величину $D \approx 15\text{нм}$ с узкими порами. Технология их изготовления основана на комби-

нании быстрого отжига (при котором в процессе кристаллизации аморфной пленки кремния спонтанно образуются пустоты, прорастающие в поры) и травления (см. рис. 2).

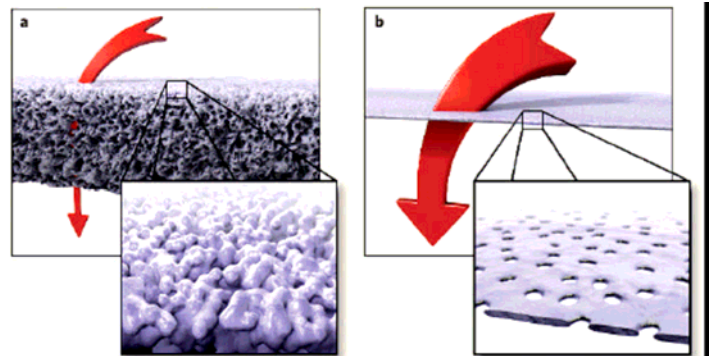


Рис. 1. Скорость фильтрации макромолекул обычной нанопористой мембраной (а) на $1 \div 2$ порядка ниже, чем мембраной из pnc-Si (б).

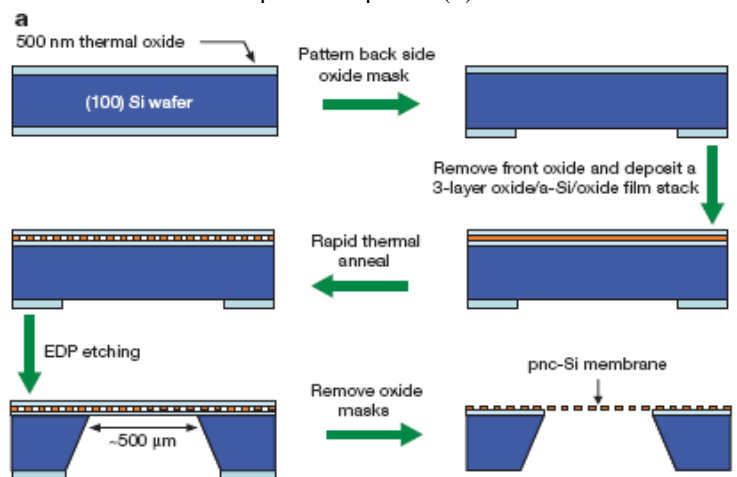


Рис. 2. Последовательность операций при изготовлении pnc-Si мембраны.

Площадь мембран pnc-Si составляет около 40000мкм^2 . Средний диаметр пор можно контролировать в диапазоне $d = (5 \div 25)\text{нм}$ путем простого изменения температуры отжига. И хотя функция распределения пор по d оказывается достаточно широкой, у нее нет "хвоста" при больших d (см. рис. 3), что дает возможность с гарантией "отсекать" нежелательные макромолекулы.

Работоспособность своих pnc-Si мембран авторы [1] продемонстрировали путем успешного разделения двух различных протеинов. Кроме того, было обнаружено, что изменение плотности поверхностного заряда мембраны позволяет сортировать нанобъекты не только по их размерам, но и по электрическому заряду. Сравнительная простота изготовления pnc-Si мембран и возможность их интеграции с существующими медицинскими и биохимическими системами сулит им в скором времени самые разнообразные применения [2].

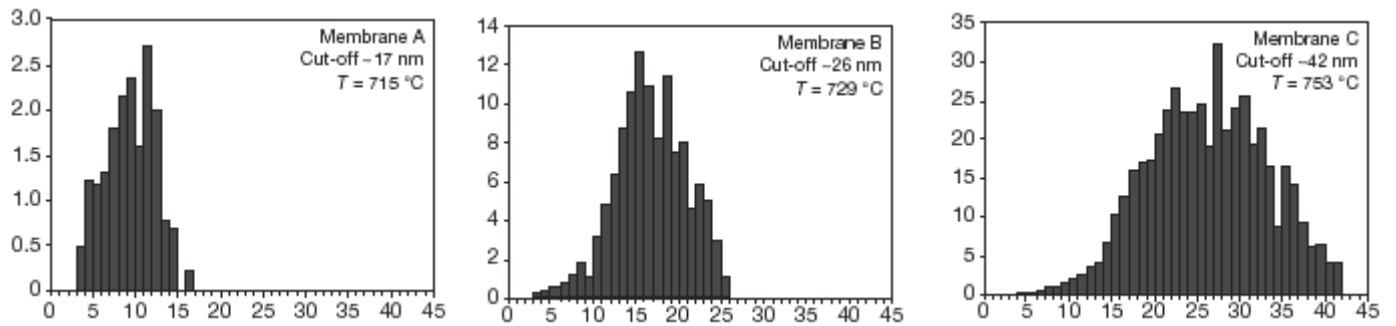


Рис. 3. Распределения пор по диаметрам в пор-*Si* мембранах, полученных путем отжига при различных температурах. На диаграммах по оси абсцисс – диаметр пор (нм), по оси ординат – площадь пор (10^3 нм^2)

1. C.C.Strieter *et al.*, *Nature* **445**, 749 (2007).
2. A. Van den Berg and M.Wessling, *Nature* **445**, 726 (2007).

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

Научный редактор К.Кугель

Редактор: С.Корецкая

В подготовке выпуска принимали участие О.Алексеева, Ю.Метлин, Л.Опенев

Компьютерный ввод, макет: И.Фурлетова

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