

В этом выпуске:

СВЕРХПРОВОДНИКИ

Купратные и безмедные ВТСП: сходства и различия

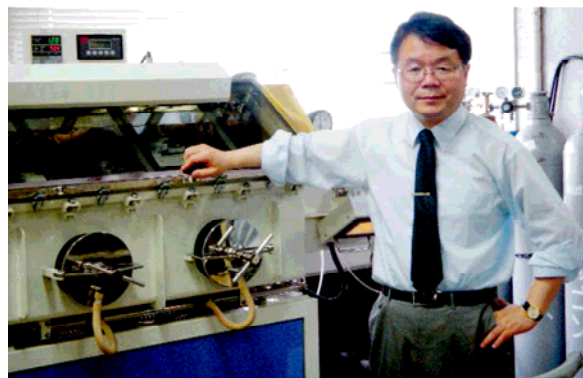


Рис. 1. Безмедные ВТСП были открыты группой под руководством Hideo Hosono (Tokyo Institute of Technology)

После февральского сообщения из Японии об открытии сверхпроводимости

при 26 К в $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ (рис. 1) усилиями четырех китайских научных групп критическая температура T_c новых безмедных ВТСП подросла до 55 К в $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, то есть вплотную приблизилась к “азотному рубежу” 77 К, который пока смогли преодолеть только “старые” купратные ВТСП. Неудивительно, что большое внимание в научной среде сейчас уделяется сравнительному анализу купратных и безмедных ВТСП. И те, и другие имеют слоистую кристаллическую структуру. Проводящими являются плоскости CuO_2 и FeAs , соответственно, причем в недопированном (несверхпроводящем) состоянии локальные магнитные моменты атомов этих плоскостей (Cu или Fe) упорядочены антиферромагнитно, хотя и различным образом (рис. 2).

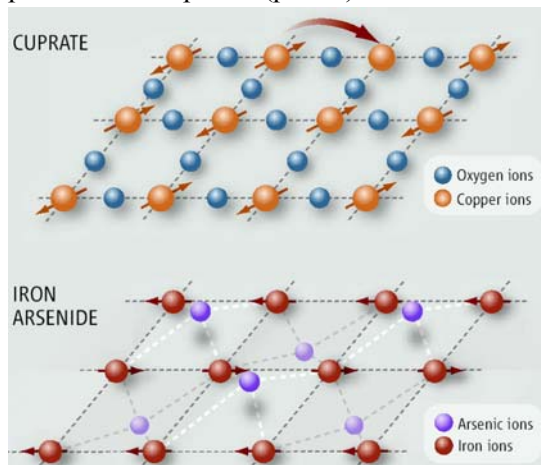


Рис. 2. Проводящие слои в купратных и безмедных ВТСП. Маленькие стрелки указывают направления магнитных моментов в недопированном состоянии.

Как известно, чистое железо является ферромагнетиком, а обычная (фононная) сверхпроводимость несовместима с ферромагнетизмом, поэтому на-

личие атомов Fe в решетке новых ВТСП многими изначально воспринималось как свидетельство в пользу нефононного механизма сверхпроводимости. Однако вот что говорит нобелевский лауреат P.W.Anderson, теоретик из Princeton University (США): “Недопированные состояния купратных и безмедных ВТСП отличаются друг от друга в очень существенном отношении: недопированные купраты являются мотовскими диэлектриками с одним валентным электроном на атом меди, тогда как недопированные FeAs-материалы ближе к обычным металлам с двумя электронами в расчете на атом. Таким образом, “стартовые площадки” для сверхпро-

И далее ...

2 Сверхпроводящие оксипниктиды без фтора

d-Волновой дуализм в высокотемпературных сверхпроводниках

Сверхпроводимость фуллеритов: достигнут ли предел?

3 Существуют ли “сверхдиэлектрики”?

КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

4 Квантовый фазовый переход в молекуле C_{60}

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОЭЛЕКТРОНИКА

4 Рассеяние на заряженных примесях в графене

Условная квантовая динамика в туннельно-связанных квантовых точках

Эксперимент нарушает теорию локализации

5 Врожденные дефекты кремниевых нанопроволок

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

6 Что содержат серийно выпускаемые нанотрубки

8 Неоднородные нанотрубки эмитируют лучше

9 Наноккомпозиты с графеновой присадкой

Заполнение углеродных нанотрубок графитовыми частицами

водимости у этих семейств разные. Поэтому теория резонирующих валентных связей неприменима к безмедным ВТСП, и их механизм сверхпроводимости не такой, как в купратах.” Уважая мнение известного физика и прислушиваясь к нему, заметим, однако, что справедливость его теории для купратных ВТСП далеко не очевидна, и пока рано сбрасывать со счетов возможность одинакового механизма спаривания в купратах и FeAs-сверхпроводниках. Причем одинакового – отнюдь не означает какого-то экзотического.

По материалам заметки A. Cho, *Science* **320**, 870 (2008).

Сверхпроводящие оксиниктиды без фтора

При замещении части атомов кислорода атомами фтора критическая температура T_c безмедных оксиниктидов LaFeAsO [1] повышается от 26 К до ≈ 50 К вследствие увеличения концентрации носителей. Того же результата добились китайские ученые в поликристаллическом образце GdFeAsO_{0.85} за счет дефицита кислорода [2]. Величина T_c , определенная по началу диамагнитного перехода, составила 53.5 К. Это, впрочем, несколько меньше, чем в кислорододефицитном сверхпроводнике SmFeAsO_{1- δ} . Повидимому, максимальная T_c семейства ReFeAsO не превышает 60 К. Может быть, имеет смысл попробовать позамещать Fe и As? Первые попытки успеха пока не принесли.

Л. Опенов

1. Y. Kamihara et al., *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).

2. J. Yang et al., *Supercond Sci. Technol.* **21**, 082001 (2008).

d-Волновой дуализм в высокотемпературных сверхпроводниках

Пока идет спор о том, что представляет собой псевдощелевое состояние в ВТСП – разупорядоченную *d*-волновую сверхпроводящую фазу или же “конкурирующую” несверхпроводящую фазу с диагональным порядком [1] – в работе [2] высказано (и теоретически обосновано) предположение, что псевдощель может быть и тем, и другим, в зависимости от уровня допирования. Автор этой работы (сотрудник Johns Hopkins University, США) исходит из того, что куперовские пары в ВТСП являются нелокальными объектами, которые характеризуются как движением центра масс, так и движением составляющих куперовскую пару электронов относительно друг друга. При уменьшении концентрации носителей сначала флуктуации центра масс приводят к переходу *d*-волнового сверхпроводника в состояние с ближним сверхпроводящим порядком, а затем начинают преобладать флуктуации относительного движения, и формируются две псевдощели – “маленькая” (зарядовая) и “большая” (спиновая).

1. O. Fischer et al., *Rev. Mod. Phys.* **79**, 353 (2007).

2. Z. Tesanovic, *Nature Phys.* **4**, 408 (2008).

Сверхпроводимость фуллеритов: достигнут ли предел?

Известно, что допирование фуллеритов C₆₀ щелочными металлами (А) приводит к возникновению сверхпроводимости. Критическая температура T_c в A₃C₆₀ увеличивается с ростом радиуса ионов A⁺ (то есть с ростом расстояния между молекулами C₆₀) от 19 К при A = K [1] до 33 К при A = Rb [2]. Так как максимальный радиус имеет ион Cs⁺, то и максимальную T_c можно ожидать в Cs₃C₆₀. До сих пор этот фуллерит не удавалось синтезировать в чистом виде. Вообще допированные фуллериты A₃C₆₀ обычно синтезируют в твердой фазе, либо получают из раствора соответствующих прекурсоров в жидком аммиаке. В обоих случаях образцы состоят из мелких гранул, и даже если они являются более или менее однофазными, объем “мейснеровской фракции” не превышает нескольких процентов [1,2].

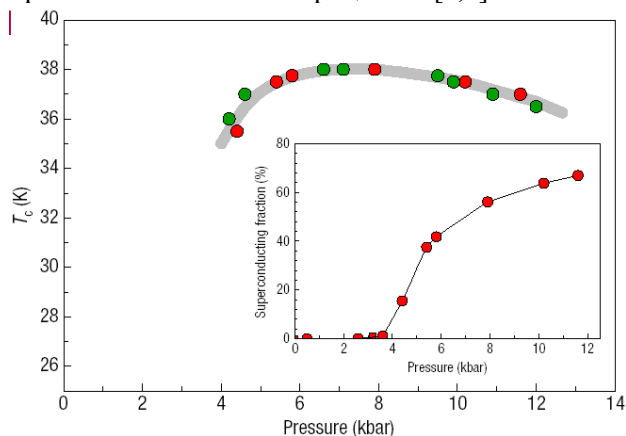


Рис. 1. Зависимость T_c от давления для Cs₃C₆₀. На вставке – зависимость доли сверхпроводящей (мейснеровской) фракции от давления.

В работе [3] сотрудники нескольких университетов Великобритании сообщили об успешном синтезе объемных образцов Cs₃C₆₀ с использованием метилamina в качестве растворителя. Сверхпроводимость в них появляется при гидростатическом сжатии, причем T_c зависит от давления P немонотонно и имеет максимум 38 К при $P \approx 7$ кбар (рис. 1). Доля мейснеровской фракции очень высока и достигает 70% (вставка на рис.1). Интересно, что K₃C₆₀ и Rb₃C₆₀ имеют ГЦК структуру, тогда как в Cs₃C₆₀ наблюдается структура типа A15 (рис.2). Примечательно сходство зависимостей T_c от P в Cs₃C₆₀ и T_c от концентрации носителей в купратных ВТСП. Теперь в распоряжении исследователей имеются качественные образцы, и весь арсенал современных экспериментальных методик может быть использован для исследования особенностей сверхпроводящего состояния допированных фуллеритов. Достигнута ли в Cs₃C₆₀ предельная T_c ? Что касается фуллеритов из фуллеренов C₆₀ – по-видимому, да. Но ведь есть и другие фуллерены, из которых тоже можно попытаться изготовить сверхпроводящие фуллериты или полимеры [4].

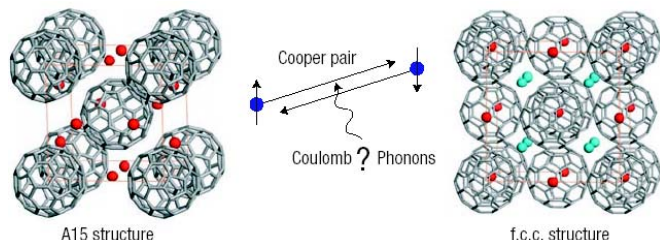


Рис. 2. А15 и ГЦК – два возможных типа кристаллической структуры A_3C_{60} .

1. *Nature* **350**, 600 (1991).
2. *Nature* **352**, 222 (1991).
3. *Nature Mater.* **7**, 367 (2008).
4. *Письма в ЖЭТФ* **87**, 447 (2008).

Существуют ли “сверхдиэлектрики”?

Несколько месяцев тому назад в работах [1,2] была предложена теория “сверхдиэлектрического” состояния с $R=\infty$, формирующегося при конечной температуре T_{SI} , которая уменьшается с ростом магнитного поля и электрического напряжения (см. ПерсТ, 2008, том 15, вып. 8). Эта теория основана на модели сверхдиэлектрика как сетки сверхпроводящих “капель”, связанных друг с другом посредством джозефсоновских контактов. Публикации [1,2] сразу привлекли к себе большое внимание научного сообщества. Однако недавно появился электронный препринт [3] (комментарий к [1,2]), авторы которого (все – известные теоретики из Института им. Ландау, работающие в России, Германии и США) утверждают, что результаты работ [1,2] ошибочны (хотя и получены в рамках стандартной, хорошо изученной модели), а то, что в [1,2] называется “сверхдиэлектрическим состоянием”, на самом деле давно известно как эффект кулоновской блокады в частном случае нулевой собственной емкости. Иными словами, получается так, что авторы [1,2], во-первых, не смогли воспроизвести уже известные результаты, во-вторых, ошиблись при попытке получить что-то новое в старой модели и, наконец, в-третьих, пользовались нечеткой терминологией, которая только вводит читателя в заблуждение. Кроме того, далеко не очевидно, что использованная в [1,2] модель (даже если с ней правильно обращаться) подходит для описания экспериментальных данных по однородно разупорядоченным сверхпроводящим пленкам.

Интересно, “перерастет” ли препринт [3] в регулярную статью, и если да, то, в каком журнале она будет опубликована? Пикантность ситуации придает то обстоятельство, что свой препринт авторы [3] завершили следующим образом: “Как такое могло случиться, что два высокорейтинговых научных журнала опубликовали работы, содержащие почти одинаковые ошибки в теоретическом анализе и пренебрегающие уже известными результатами? Этот вопрос заслуживает внимания и, возможно, отдельного исследования”. С одной стороны, не ошибается только тот, кто ничего не делает. А с

другой... Можно, конечно, в очередной раз посмеяться над “Nature” и “Physical Review Letters”. Но случившееся лишний раз подтверждает, что эти журналы *читают*. Ведь появившись статьи [1] и [2] на страницах “Устьурюпинской физики”, о них просто никто бы никогда не узнал... Впрочем, по последним слухам авторы [3] уже сняли часть своих возражений. Посмотрим, кто в конце концов окажется прав.

1. V.M. Vinokur et al., *Nature* **452**, 613 (2008).
2. M.V. Fistul et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 086805 (2008).
3. K.B. Efetov et al., <http://arxiv.org/abs/0804.3775>.

КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

Квантовый фазовый переход в молекуле C_{60}

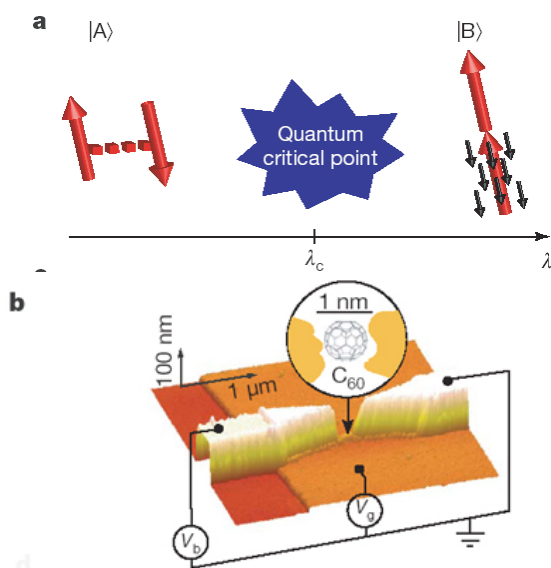


Рис.1. (а) При квантовом фазовом переходе квантовой точки из синглетного состояния $|A\rangle$ в триплетное состояние $|B\rangle$ система проходит через так называемую квантовую критическую точку, разделяющую эти два состояния. Большие стрелки – направления спинов двух электронов в квантовой точке. Маленькие стрелки – направления спинов экранирующих электронов в электродах. (б) Микрофотография устройства, использованного авторами [1] для исследования квантового фазового перехода в молекуле C_{60} (изображение получено с использованием атомно-силового микроскопа).

Квантовым фазовым переходом (КФП) называют качественное изменение основного состояния физической системы, которое происходит при нулевой температуре за счет изменения какого-либо “контрольного” параметра. Обычно в литературе говорят о КФП в макроскопических системах (например, обсуждается КФП в ВТСП при допировании). Однако КФП может, в принципе, иметь место и в наноструктурах, например, в квантовых точках. В работе [1] французские физики продемонстрировали, как КФП происходит в “квантовой точке” из одной молекулы фуллерена C_{60} с двумя “избыточными” электронами. Двухэлектронные спиновые состояния $|S, m\rangle$ характеризуются величиной полного спина $S = 0$ или 1 и его проекцией m на ось квантования ($m = 0$ при $S = 0$

– синглет; $m = -1, 0, 1$ при $S = 1$ – триплет). В отсутствие магнитного поля переход из синглетного состояния в триплетное происходит при изменении потенциалов на управляющих электродах (рис. 1). Детальные исследования КФП в “искусственных” наноструктурах будут, безусловно, способствовать лучшему пониманию КФП в макроскопических твердотельных системах, таких как ВТСП и соединения с тяжелыми фермионами.

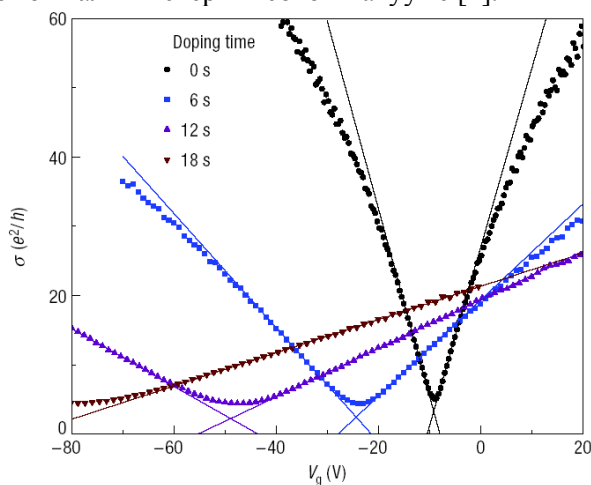
Л.Опенев

I. N. Roch et al., Nature 453, 633 (2008).

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОЭЛЕКТРОНИКА

Рассеяние на заряженных примесях в графене

В литературе обсуждаются различные факторы, влияющие на зависимость электропроводности графена σ от концентрации носителей заряда n , в том числе короткодействующий потенциал дефектов структуры, “рябь” на поверхности и т.д. Сотрудники University of Maryland и University of Central Florida (США) выполнили систематические исследования транспортных характеристик графена как функции концентрации заряженных примесей n_{imp} , которую они изменяли путем осаждения на графен атомов калия в сверхвысоком вакууме [1].



Зависимость проводимости графена σ при $T = 20$ К от напряжения V_g на управляющем электроде при различной концентрации n_{imp} заряженных примесей, пропорциональной времени t осаждения атомов калия ($dn_{\text{imp}}/dt \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$). Величина V_g^{min} , при которой σ для данной n_{imp} минимальна, отвечает $n = 0$. Разность $V_g - V_g^{\text{min}}$ пропорциональна n (отрицательные значения n соответствуют дырочной проводимости). Символы – экспериментальные данные, сплошные линии – теоретическая зависимость $\sigma = Ce(n/n_{\text{imp}}) + \sigma_{\text{res}}$.

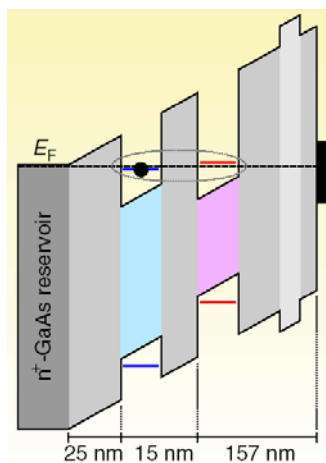
Было показано, что зависимость σ от n (см. рис.) в целом неплохо описывается теоретической формулой $\sigma = Ce(n/n_{\text{imp}}) + \sigma_{\text{res}}$ (e – элементарный заряд, C – константа), причем величина “остаточной” проводимости σ_{res} , как и предсказывает теория, близка к $\sigma_{\text{min}} = 4e^2/h$, то есть к удвоенному “кванту проводимости” $2e^2/h$. Интересно, что σ_{res} минимальна (и

ближе всего к σ_{min}) при конечной величине n_{imp} (а не при $n_{\text{imp}}=0$). Из этого авторы [1] делают вывод, что наличие у σ минимума связано не с “дираковской сингулярностью”, а с пространственной неоднородностью концентрации носителей, индуцированной примесным потенциалом.

I. J. H. Chen et al., Nature Phys. 4, 377 (2008).

Условная квантовая динамика в туннельно-связанных квантовых точках

Основу большинства схем обработки квантовой информации составляют так называемые условные (conditional) квантовые операции (например, “контролируемое НЕ” – CNOT). Так, в результате выполнения двухкубитной условной операции состояние одного из кубитов меняется в зависимости от состояния другого. В работе [1] экспериментально продемонстрирована условная квантовая динамика в системе из двух вертикальных туннельно-связанных квантовых точек InGaAs/GaAs: вероятность оптического возбуждения одной квантовой точки (то есть вероятность образования в ней экситона при поглощении кванта света) зависит от того, есть ли экситон в соседней точке. Контроль за энергетическими уровнями квантовых точек при этом осуществляется путем изменения напряжения на электроде (см. рисунок). Характерные времена таких операций не превышают пикосекунды. Заметим, однако, что их практической реализации могут помешать малые времена декогерентизации возбужденных зарядовых состояний.



Схематическое изображение зонной структуры из двух квантовых точек. Показаны энергетические уровни электронов и дырок. Напряжение, приложенное между электродом (черная полоска) и резервуаром n^+ -GaAs, “наклоняет” зоны и таким образом позволяет изменять зарядовые состояния квантовых точек и отстройку уровней.

I. L. Robledo et al., Science 320, 772 (2008).

Эксперимент нарушает теорию локализации

Двумерные электронные системы, образующиеся в полупроводниковых гетероструктурах, являются полигоном для экспериментальной проверки теорий сильновзаимодействующих многочастичных квантовых систем.

Недавно известная группа ученых из University of Cambridge обнаружила в таких системах переход из состояния изолятора в металлическую фазу при низкой температуре ($T < 1$ К) [1]. Особый интерес к

этой работе вызван тем, что она резко противоречит предсказаниям теории. Дело в том, что теория скейлинга (масштабирования), примененная к явлению локализации состояний электронов в случайном потенциальном рельефе, неизбежно приводит к состоянию изолятора при нулевой температуре ($T=0$). Иными словами, теория запрещает существование протяженных (extended) состояний: при нулевой температуре все состояния должны быть локализованными. Поскольку проводимость в этом случае обусловлена прыжками электронов, сопровождающимися поглощением фононов, то при $T=0$ эта проводимость должна быть равна нулю. Все предшествующие эксперименты успешно подтверждали эти предсказания. Действительно, при некоторой температуре наблюдался переход из металлической в диэлектрическую фазу (MIT). После этого диэлектрическая фаза сохранялась до самых низких температур, которые только можно было достичь. В представляемом эксперименте совершенно неожиданно обнаружен обратный переход из изолирующей фазы в металлическую фазу!

На рис. 1а представлен вид структуры сверху, затворы 1, 2 и 3 имеют разную длину. На рис. 1б приведен потенциальный рельеф, который содержит флуктуации различного пространственного масштаба. Показано отличие макроскопических флуктуаций от мезоскопических флуктуаций. В макроскопическом потенциальном рельефе (кстати, его происхождение пока не вполне ясно) электроны заливают потенциальные ямы. При понижении температуры проводимость уменьшается до нуля. Мезоскопические флуктуации вызваны случайным потенциальным рельефом, который образуют заряженные примеси в слое AlGaAs, поставляющие электроны в квантовую яму на гетерогранице AlGaAs/GaAs. Масштаб этих флуктуаций определяется шириной спейсера. Спейсер – это нелегированная часть AlGaAs. Назначение спейсера состоит в том, чтобы отодвигать заряженные примеси от области двумерного электронного газа, обеспечивая его высокую подвижность. В данном случае изменение ширины спейсера означает изменение пространственного масштаба флуктуаций. Напряжением на затворе можно управлять концентрацией электронов в двумерной системе, а значит, силой их кулоновского взаимодействия. В мезоскопической структуре локализация может быть обусловлена механизмом Андерсона. В свое время Андерсон показал, что любые волны (световые, звуковые и волны де Бройля) локализуются в результате рассеяния на хаотически расположенных центрах.

На рис. 1с показана температурная зависимость сопротивления, измеренная на макроскопическом образце размером 8мм. Эта зависимость имеет явный активационный характер, присущий перколяционному (прыжковому) механизму протекания тока. Именно образцы такого размера раньше исследова-

лись в экспериментах. В настоящей работе авторы изучили образцы размером 2мм (рис. 1д) и 0.5мм (рис. 1е). На этих образцах как раз и наблюдается переход в металлическую фазу при низкой температуре. Металлическая фаза от диэлектрической фазы отличается зависимостью сопротивления от температуры. В металлической фазе сопротивление уменьшается с уменьшением температуры, как в обычных металлах. В диэлектрической фазе сопротивление увеличивается с уменьшением температуры, как и в обычных полупроводниках и изоляторах.

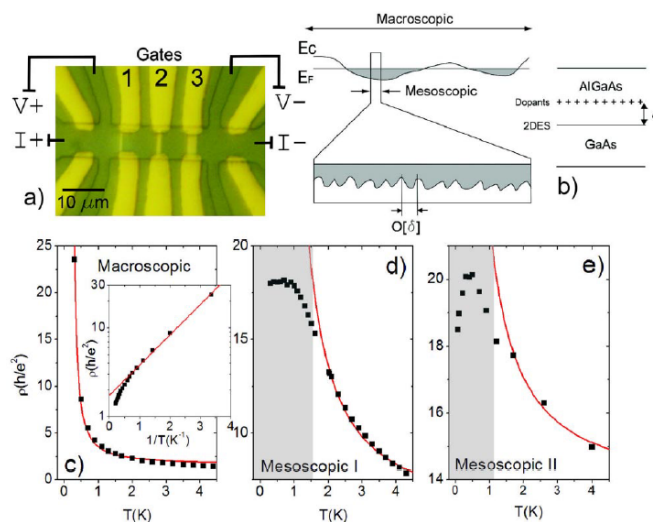


Рис.1. Вид структуры сверху (а), макроскопический и мезоскопический потенциальный рельеф (б), температурные зависимости сопротивления в макроскопической структуре (с) и в мезоскопических структурах (д) и (е).

Естественно предположить, что несогласие теории с экспериментом обусловлено некоторыми процессами, которые теория не приняла во внимание, например, взаимодействием электронов друг с другом.

Как видно, изменение сопротивления при переходе металл-диэлектрик в рассматриваемых структурах очень мало с точки зрения их практического использования в электронике.

В.Вьюрков

I. M. Baenninger et al. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 016805 (2008).

Врожденные дефекты кремневых нанопроволок

Французские специалисты исследовали свойства кремневых нанопроволок, сформированных на подложке «кремний на изоляторе» с тонким слоем кремния (8нм) [1]. Такие проволоки можно использовать в качестве канала полевого транзистора, в котором затвор огибает канал и вследствие этого эффективно управляет его током. Кроме того, нанопроволоки привлекательны для создания чувствительных сенсоров. В идеале нанопроволоки сохраняют подвижность носителей тока такую же высокую, как в объемном монокристаллическом кремнии. Однако, как показали авторы, большое влияние на свойства нанопроволок в транзисторной

структуре оказывают дефекты поверхности, образующиеся в процессе оксидирования и травления кремния. На этих дефектах может накапливаться паразитный заряд.

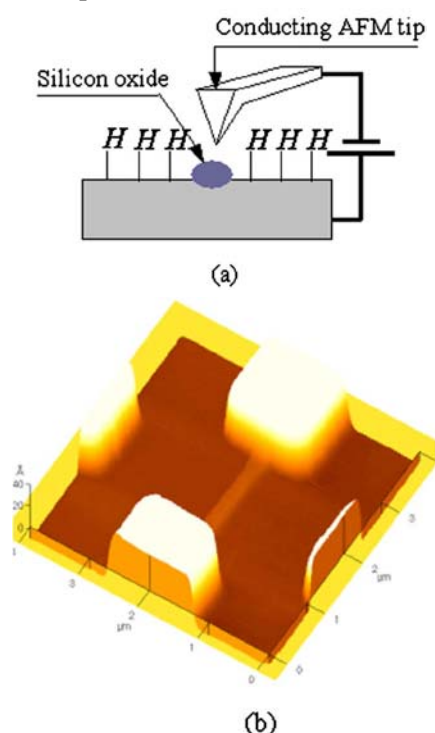


Рис. 1. Формирование оксидной маски (а) и полученная структура (b).

Нанопроволоки были изготовлены с помощью атомно-силового микроскопа (AFM) (рис. 1а). При пропускании тока под его острием происходило окисление (оксидирование) кремния. Этот оксид служил маской при последующем процессе травления кремния. В результате получалась структура, в которой сильнолегированные области контактов соединялись с нелегированной нанопроволокой шириной 95нм (рис. 1b). В работе изучены процессы накопления заряда на ловушках и стекания заряда с ловушек при различных напряжениях на затворе и между истоком и стоком. В качестве затвора использовалась сама кремниевая подложка. Это удобный вариант для сенсора, но далеко не лучший

вариант для транзистора. Если сформировать верхний затвор, окутывающий нанопроволоку, а в качестве подзатворного изолятора использовать high-k диэлектрик, то влияние заряда ловушек значительно ослабляется.

В.Вьюрков

I. N. Rochdi et al. J. Vac. Sci. Technol. 8, 159 (2008).

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

Что содержат серийно выпускаемые нанотрубки

Предлагаемые к продаже одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ) производят с помощью различных методов и, соответственно, получаемые наноматериалы содержат значительное количество примесей металлов и различных форм углерода, влияющих на их свойства и возможности применения. Как уже неоднократно отмечалось в публикациях ПерсТа, от примесей также зависит токсичность углеродных наноматериалов, однако некоторые производители не указывают их точное содержание (и даже самые честные не всегда имеют возможность это сделать). Для того, чтобы «начать исправлять сложившуюся ситуацию», авторы [1] провели доскональное исследование ОСНТ, выпускаемых всеми известными производителями США (10 фирм) в период с сентября 2005 по март 2006 гг. (табл. 1). Основная цель – определить содержание примесей, влияющих на свойства ОСНТ, и помочь производителям и потребителям минимизировать вредное влияние на человека и окружающую среду. Среди исследованных материалов были как очищенные ОСНТ (по цене от 70 до 500 \$ за грамм), так и неочищенные (от 50 до 275 \$), синтезированные разными способами. Фирма SouthWest NanoTechnologies Inc. (SWeNT, Inc.) кроме своей продукции - очищенных ОСНТ, - по просьбе ученых предоставила для анализа промежуточный продукт. В таблице не представлены фирмы, производящие нанотрубки для целевого использования (например, для дисплеев, полимерных композитов и др.).

Таблица 1. Одностенные углеродные нанотрубки проанализированные в [1].

Фирма	Сокращенное наименование продукции ^a	Место производства	Цена \$ за грамм	Очистка (?)	Дата покупки
SES Research	SES	Houston, TX	375	да	14.01.06
Carbon Solutions Inc.	CSI	Riverside, CA	50		15.02.06
CarboLex, Inc.	CLex	Broomall, PA	100		14.02.06
Materials & Electrochemical Research Corp.	MER	Tucson, AZ	60	да	13.01.06
Helix Material Solutions	Helix	Richardson, TX	83		13.01.06
Manufacturer X	ManX	Renton, WA	70		23.01.06
Nanocs Inc.	Nanocs	New York, NY	250		13.02.06
Nanostructured & Amorphous Materials	NanoAm	Houston, TX	210	да	13.02.06
SouthWest NanoTechnologies Inc. (SWeNT, Inc.)	SWPurif.	Norman, OK	500	да	09.03.06
	SWInterm.		200		
Carbon Nanotechnologies	CNI	Houston, TX	275		29.09.05

а – сокращение, используемое в тексте, не является официальным

Таблица 2. Содержание металлов в ОСНТ (по данным [1])

Поставщик	Очистка (?)	Катализаторы (данные фирмы)	Содержание металла (масс.%)					Другие эле- менты (ppt -part per thousand)
			Ni	Y	Fe	Co	Mo	
Дуговой метод синтеза (источник углерода - графит)								
SES	Да	Fe и др.	нд	нд	0,47±0,01	2,80±0,08	0,69±0,02	
CSI		«know-how»						
CLex		Ni,Y	22,4±0,5	6,0±0,2	нд	нд	нд	
MER		Co,Ni	24,3±0,5	5,0±0,1	нд	нд	нд	
Helix	Ni,Y	3,53±0,07	нд	нд	10,5±0,2	нд		
			15,3±0,4	5,3±0,1	нд	нд	нд	
CVD метод (источник углерода – C ₂ H ₅ OH, C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , CO и др.)								
ManX	Да	Fe и др.	нд	нд	1,21±0,03	нд	0,08±0,01	Cu 0,3±0,1 Pb 0,1±0,01
Nanocs	Да Да	Ni и др.	20,3±0,9	4,2±0,2	нд	нд	нд	Cr 0,02±0,001 Cu 0,1±0,01 Pb 0,2±0,01
NanoAm		Mg, Co, Mo	нд	нд	0,24±0,01	2,87±0,06	1,00±0,02	
SWPurif.		Co,Mo	нд	нд	0,07±0,01	4,1±0,2	6,9±0,3	
SWInterm. CNI		Co,Mo Fe	нд нд	нд нд	нд 22±3	0,50±0,01 нд	1,30±0,04 нд	

нд – не детектируется

Методом масс-спектрометрии с использованием квадрупольного масс-анализатора и ионизации в индуктивно-связанной плазме образцы были проанализированы на наличие примесей Al, Ag, Au, Ba, Be, Bi, By, Ca, Ce, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Er, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, Hg, Ir, La, Li, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Os, Pb, Pr, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tm, U, V, W, Y, Yb и Zr.

Как и ожидалось, основные примеси связаны с применением при синтезе металлов – катализаторов, о которых сообщают фирмы-производители (от 1,3 до 4,1 % в очищенных и от 14 до 29% в неочищенных ОСНТ). Однако в некоторых образцах были обнаружены неожиданные примеси – Cr, Pb, Cu (0,02-0,3 ppt), причем в образцах SWeNT они появились только после очистки (табл. 2). Возможно, это связано с производственным оборудованием, используемым при обработке кислотами.

Как видно из табл. 2, синтезированные в промышленном масштабе углеродные наноматериалы оказываются переносчиками в окружающую среду металлов, некоторые из которых, например, Co, вполне могут быть токсичными.

Интересным и важным результатом исследований является вывод о возможности по анализу аэрозолей не только обнаружить ОСНТ в окружающей среде, но и определить источник их происхождения (естественный или производство), а также проследить за их транспортировкой.

Действительно, рассмотрим случай, когда при синтезе в качестве катализатора используется Ni. Отношение Ni:C в продукте достаточно высоко – более 0,20. Это на порядки величин выше, чем для других источников аэрозолей – угля (Ni:C =

$2,2 \times 10^{-5}$), нефти ($7,7 \times 10^{-5}$), континентальной земной коры ($5,9 \times 10^{-3}$) (рис.1а).

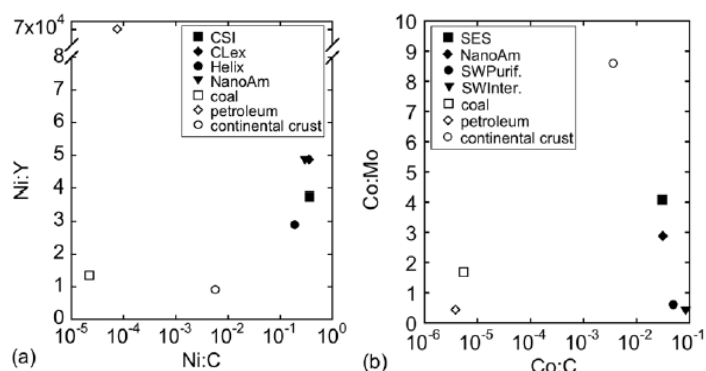


Рис.1. Относительное содержание металлов в ОСНТ разных фирм и в других возможных источниках аэрозолей (угле, нефти, континентальной коре). ОСНТ синтезированы с использованием катализаторов а) Ni-Y. б) Co-Mo.

Если пыль континентальной коры в пробе воздуха составляет 1 мкг/м³, а углерода в ней 1%, то отношение Ni:C= $5,9 \times 10^{-3}$ дает 0,06 нг Ni/м³. Тогда добавление всего 0,3 нг нанотрубок на кубометр воздуха удвоит концентрацию Ni (если ОСНТ содержат 20% Ni)!

Аналогично, если ОСНТ содержат 3% Co, то понадобится добавление в 1 м³ воздуха 1,3 нг ОСНТ, чтобы концентрация Co удвоилась (в коре Co:C = $3,7 \times 10^{-3}$).

Таким образом, появление в воздухе незначительного количества ОСНТ (на уровне одного или нескольких нг/м³) приведет к увеличению фона в несколько раз. В случае Ni отношение Ni:Y служит дополнительным индикатором, т.к. для синтезированных нанотрубок оно находится в диапазоне 2,9-

4,9 и сильно отличается от отношения для других возможных источников «природных» нанотрубок (рис.1а).

Отношение Со:Мо в катализаторах разных фирм заметно различается и частично перекрывается с данными для угля и нефти. Поэтому одних этих данных недостаточно, чтобы определить происхождение ОСНТ. Нужно учесть и отношение Со:С, которое для синтезированных нанотрубок намного больше, чем для возможных «природных» (рис. 1б).

С помощью различных методов, подробно описанных в [1], исследователи определили также содержание углерода непосредственно в составе нанотрубок, аморфного углерода, азота и экстрагируемых ароматических углеводородов.

Диапазон общего содержания углерода в ОСНТ составляет 60-97%; величины в большинстве случаев согласуются с данными производителей. Аморфный углерод присутствует иногда в очень больших количествах (для NanoAm и SWP на уровне или выше углерода в составе нанотрубок). Возможно, он образуется в процессе очистки.

Все ОСНТ, синтезированные дугвым методом, содержат от 0,14 до 0,48 % N, а полученные CVD-методом - всего 0,02-0,04 % N. Присутствие углеводородов, по мнению авторов, обусловлено, в основном, окружающей средой в процессе производства, хранения и транспортировки ОСНТ.

Анализ, проведенный в [1], показывает, что благодаря уникальному содержанию примесей металлов ОСНТ имеют собственные «отпечатки пальцев», по которым их можно отследить. Например, по пропорции Со:Мо в аэрозольной пробе (рис. 1б) можно определить, какая именно фирма загрязняет окружающую среду! Точные данные о составе примесей позволят производителям оценить риски использования конкретных продуктов и внести соответствующие изменения в условия синтеза.

О.Алексеева

1. D.L. Plata et al., *Nanotechnology* **19**, 185706 (2008).

Неоднородные нанотрубки эмитируют лучше

В настоящее время во многих лабораториях мира проводятся разработки новых вакуумных приборов с холодными полевыми катодами на основе углеродных нанотрубок (УНТ). Усилия исследователей направлены на повышение плотности тока эмиссии катодов, снижение величины напряжения питания, обеспечение электрического и термического контакта нанотрубки с подложкой, повышение срока службы и т.п. Среди множества подходов, развиваемых для достижения этих целей, важное место занимают методы совершенствования структуры эмиттера на основе нанотрубки. Несмотря на многолетние исследования, ученые до сих пор не пришли к ясному пониманию того, какие именно нанотрубки лучше все-

го подходят в качестве эмиттера. Некоторую ясность в эту проблему удалось внести группе исследователей из Университета Майями (США) совместно со специалистами из Школы нанотехнологии в Корее. Им удалось значительно улучшить эмиссионные характеристики катода на основе УНТ, вырастив на наконечниках многослойных УНТ большого диаметра однослойные либо тонкие многослойные нанотрубки. В качестве подложки использовали пластину пористого кремния диаметром 5 см и толщиной 300 мкм с удельным сопротивлением в диапазоне от 0,008 до 0,02 Ом см и диаметром пор 15–20 нм. На подложку наносили тонкий слой железа (10 нм), используемого в качестве катализатора. Контакт частиц катализатора с нанопорами обеспечивался в результате отжига образца при 300°C в течение 12 часов. Многослойные вертикально ориентированные нанотрубки длиной 55 мкм и диаметром 15–20 нм выращивали в течение 40 минут при 700°C в потоке ацетилена. С целью выращивания на вершинах многослойных нанотрубок трубок меньшего диаметра на эти вершины с помощью теневой маски напыляли частицы Fe катализатора. Подготовленные таким образом образцы подложек с нанотрубками помещали в камеру CVD, где в течение 5 мин при температуре 900°C в потоке метана (1000 см³/мин) и этилена (5 см³/мин) вырастали однослойные и тонкие многослойные нанотрубки высотой 10 – 15 мкм и диаметром от 2 до 10 нм.

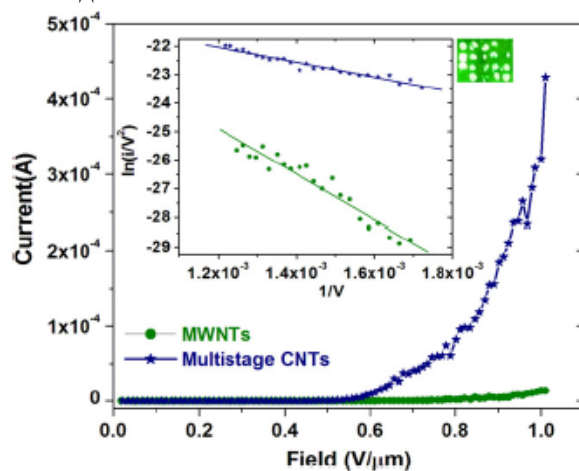


Рис. 1. Сравнение эмиссионных вольт-амперных характеристик катодов с эмиттером из многослойных УНТ и многослойных УНТ с выращенными на них трубками меньшего диаметра.

Эмиссионные характеристики изготовленных катодов измеряли в диодной конфигурации при межэлектродном расстоянии 900 мкм и давлении остаточного газа $\sim 10^{-6}$ Торр. На рисунке сравниваются вольт-амперные характеристики катодов с эмиттерами из многослойных нанотрубок и многослойных УНТ с выращенными на них трубками меньшего диаметра. Как видно, использование двухступенчатых эмиттеров позволяет в десятки раз поднять ток эмиссии. Обработка эмиссионных характеристик, представленных в координатах Фаулера-Нордгейма, позволила заключить, что использова-

Перст, 2008, том 15, выпуск 11/12

ние двухступенчатых эмиттеров приводит к повышению коэффициента усиления электрического поля с 8400 до 26200. Таким образом, изменение геометрии эмиттера открывает путь для повышения его рабочих характеристик.

А.В.Елецкий

I. R. Seelaboyina et al., Nanotechnology 19, 065605 (2008).

Нанокompозиты с графеновой присадкой

Как известно, углеродные нанотрубки (УНТ) обладают чрезвычайно высокими механическими характеристиками, что открывает возможность их использования в качестве присадок к нанокompозитам для улучшения прочностных свойств. Однако, на пути к достижению этой цели возникает проблема, связанная с необходимостью сопряжения поверхности УНТ с матрицей полимера, составляющего основу данного композита. При слабом сопряжении УНТ в составе композита ведет себя подобно волосу в пироге, что не улучшает, а может даже ухудшить механические свойства материала. Преодоление этой проблемы возможно в результате функционализации УНТ радикалами, образующими достаточно прочную химическую связь как с нанотрубкой, так и с матрицей полимера. Пока данная задача не нашла своего технического решения, исследователи из многих лабораторий пытаются найти альтернативный подход к решению проблемы сопряжения. Некоторые успехи на этом пути связаны с использованием вместо УНТ открытых недавно графенов, представляющих собой индивидуальные фрагменты графитовой плоскости. Преимущество графенов, не уступающих по своим механическим свойствам однослойным нанотрубкам, состоит в наличии на границе листа большого количества некомпенсированных углеродных связей, которые легко присоединяются к полимерному материалу, образуя монолитный композит.

Возможность улучшения механических свойств композита в результате введения графенов продемонстрирована впервые группой исследователей из различных университетов США [1]. В качестве источника графенов авторы использовали так называемый расширенный графит, полученный из обычного кристаллического графита путем обработки серной кислотой. Кислота заполняет пространство между графитовыми слоями, что вызывает увеличение расстояния между ними. Последующая ультразвуковая обработка приводит к диспергированию графитовых слоев и образованию графенов, значительная часть которых функционализирована кислородом. Наряду с этим материалом, в полимер вводили также однослойные УНТ и частицы расширенного графита. В качестве полимерной матрицы использовали полиметилметакрилат (РММА). Исследуемые образцы представляли собой тонкие пленки композита толщиной ~ 0,1 мм.

Кристаллографические исследования указывают на повышение температуры стеклования композита на 30°C в результате добавки 0,05 % (весовых) графенов. Аналогичный эффект наблюдали при использовании в качестве полимерной матрицы полиакрилонитрила (PAN) и полиакриловой кислоты (РАА). В результате введения 1% графенов повышение температуры стеклования составило 46°C в случае PAN и 20°C в случае РАА. При использовании в качестве присадки однослойных УНТ наблюдаются аналогичные эффекты, однако, как показывают измерения, в этом случае гораздо труднее достигается однородное заполнение полимера нанотрубками.

Исследования показывают, что присадка графенов не только повышает температуру стеклования композитов, но также заметно улучшает их механические характеристики. Так, модуль упругости композита на основе РММА повышается на 33% в результате введения в полимер 0,01% функционализированных графенов. Этот результат во много раз превышает оценочную величину, полученную в результате усреднения прочностных характеристик полимера и присадки. Тем самым введение графенов приводит к формированию новой структуры, свойства которой значительно отличаются от свойств исходных компонентов.

А.В.Елецкий

1. T. Ramanathan et al., Nature Nanotechnology 3, 327 (2008).

Заполнение углеродных нанотрубок графитовыми частицами

Как известно, внутри углеродной нанотрубки (УНТ) содержится цилиндрическая полость диаметром порядка нанометра, которая может быть заполнена различными веществами. Это придает нанотрубкам новые свойства, которые зависят от типа наполнителя. Процесс заполнения нанотрубки материалом, находящимся в твердофазном состоянии, может оказаться весьма сложным, поскольку не каждое вещество может быть непосредственно внедрено в полость УНТ. В этом случае более уместным представляется проведение синтеза такого вещества из жидкой фазы, помещаемой внутрь УНТ. Примером удачной реализации такого подхода может служить работа, выполненная в Пекинском университете, авторы которой осуществили синтез графитовых частиц внутри углеродной нанотрубки. Массив вертикально ориентированных многослойных УНТ длиной около 150 мкм и диаметром около 15 нм был выращен с плотностью $(1,5-2,5) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ методом химического осаждения паров (CVD) на кремниевой подложке. Затем полученный массив УНТ погружали в концентрированный водный раствор (25%) глюкозы, используемой в качестве углеродосодержащего материала. Помимо этого, в раствор вводили небольшое количество (2,5%) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, который использовался в качестве

источника катализатора на основе железа. После погружения массива УНТ в раствор глюкозы, он пропитывался раствором Na_2S , что облегчало проникновение ионов железа внутрь УНТ. Высушенные образцы в течение часа отжигали в атмосфере азота при температуре 380°C , а затем исследовали с помощью сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов, имеющих разрешающую способность 1 нм и 0,24 нм, соответственно. Эти исследования показывают, что в результате термокаталитического разложения глюкозы пространство между нанотрубками и внутри нанотрубок заполня-

ется наночастицами графита. В результате заполнения образцов УНТ частицами графита наблюдается более чем трехкратное увеличение коэффициента теплопроводности материала – с 0,65 до 2 Вт/м К. Этот результат указывает на возможность эффективного улучшения теплофизических характеристик УНТ в результате проведения синтеза графитовых частиц.

А.В.Елецкий

I. H. Li., C. Liu, S. Fan, J. Phys. Chem. C 112, 5849 (2008).

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.В.Елецкий, Л.Опенков

Компьютерный ввод, макет: И.Фурлетова

Адрес редакции: 119296 Москва, Ленинский проспект, 64