

В этом выпуске:

**СВЕРХПРОВОДНИКИ****Псевдощель в "низкотемпературном ВТСП"** **$La_{1.875}Ba_{0.125}CuO_4$  и новый взгляд на фазовую диаграмму  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$** 

Система  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ , в которой 23 года назад открыли высокотемпературную сверхпроводимость Беднорц и Мюллер, продолжает привлекать к себе внимание несмотря на довольно низкую (по сравнению со многими другими ВТСП) величину  $T_c \approx 30$  К. Дело в том, что при  $x = 0.125$  (так называемый состав LSCO-1/8) в этой системе имеет место сильное подавление сверхпроводимости (до  $T_c \approx 4$  К), которое сопровождается появлением магнитного и зарядового ("страйпового") упорядочения. Возникает естественный вопрос: является ли этот порядок конкурентом сверхпроводящего порядка и если да, то какова причина резкого падения  $T_c$  – уменьшение спаривающего взаимодействия или ослабление фазовой когерентности куперовских пар? Вопрос далеко не праздный, поскольку касается другой нерешенной пока проблемы – о природе псевдощели и ее связи со сверхпроводимостью. Ведь, согласно одной из точек зрения, в псевдощелевом состоянии имеются некогерентные куперовские пары. Поэтому любая информация о псевдощели в LSCO-1/8 представляет особый интерес, тем более что низкая  $T_c$  этого ВТСП делает возможным исследование характеристик нормального состояния в диапазоне температур, в котором эффекты термического уширения слабо выражены, а концентрация носителей в LSCO-1/8 велика, то есть поверхность Ферми сравнительно большая (в отличие от сильно недодопированных составов других систем ВТСП). Эти два обстоятельства позволяют, в частности, существенно повысить точность такой методики как фотоэмиссионная спектроскопия с угловым разрешением (ARPES).

В статье [1] представлены результаты исследования ARPES-спектров LSCO-1/8, которые указывают на то, что в этом "низкотемпературном ВТСП" псевдощель при  $T > T_c$  по своему поведению существенно отклоняется от обычной щели в сверхпроводниках с  $d$ -спариванием: в окрестности узлового направления (где сверхпроводящая щель минимальна) она ведет себя как щель в сверхпроводнике, а по мере приближения к антиузловому направлению ее рост становится более резким (рис. 1). Похоже на то, что механизм формирования псевдощели не одинаков на разных участках поверхности Ферми: по-видимому, сверхпроводящие корреляции доминируют вблизи узлового направления, но вдали от него главным оказывается что-то другое (не связанное со сверхпроводимостью). Это может быть основной причиной противоречивости имеющихся в литературе экспериментальных данных о сверхпроводящей или несверхпроводящей природе псевдощели в купратных ВТСП.

В работе [2] для анализа псевдощелевого участка фазовой диаграммы ВТСП был использован другой подход. Авторы этой работы изучили характеристики нормального состояния ВТСП  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  с  $x = 0.15 \div 0.33$  (то есть от слегка недодопированного до сильно

И далее ...

- 2 Сравнимаем безмедные ВТСП с купратами

**НАНОМАТЕРИАЛЫ**

- 3 Нанокатализаторы – это не только скорость!

- 4 Нанокompозитные покрытия

Аномальная термическая устойчивость кубана  $C_8H_8$

**СПИНТРОНИКА**

- 5 Органика для спинтроники

**ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ**

- 5 Углеродные нанотрубки в биологии

- 8 Прибавление в граф'ском семействе

- 9 Прозрачные растяжимые электроды на основе графеновых пленок

Полевая эмиссия электронов из вертикально ориентированных графенов

**СНОВА К ОСНОВАМ**

- 10 Магнитный монополю из зазеркалья

передопированного состава), подавив сверхпроводимость магнитным полем (использовалась комбинация статического и импульсного полей). Они непосредственно измерили температурную зависимость удельного сопротивления  $\rho$  при разных  $x$  (разных концентрациях дырок  $p$ ) вплоть до очень низких температур (в большинстве предыдущих экспериментов об особенностях нормального состояния ВТСП при  $T = 0$  судили на основании интерполяции к  $T \rightarrow 0$  из области  $T > T_c$ ). Полученные результаты заставляют пересмотреть наши представления о фазовой диаграмме ВТСП. В [2] было обнаружено, что помимо широкой области фазовой диаграммы ("странного металла"), в которой  $\rho \sim T$  и границы которой экстраполируются в квантовую критическую точку при  $p \approx 0.19$ , существует и еще одна область, примыкающая к упомянутой, где зависимость  $\rho(T)$  представляет собой сумму линейного и квадратичного по температуре слагаемых (рис. 2). Она расположена при низких температурах и захватывает довольно большой диапазон концентраций носителей (не только близких к оптимальной, но и значительно больше нее). До сей поры считалось, что почти идеальная линейная зависимость  $\rho(T)$  в состоянии "странного металла" есть следствие флуктуаций в широкой окрестности квантовой критической точки (рис. 2). Но теперь надо как-то объяснять и наличие в  $\rho(T)$  квадратичной по  $T$  составляющей. А ведь разный вид  $\rho(T)$  обусловлен ни чем иным, как разным характером взаимодействия электронов с другими квазичастицами (или разным типом последних). Но откуда берется это разнообразие, если критическая точка только одна? Выходит так, что чем больше мы узнаем о "нормальном" состоянии ВТСП, тем больше "ненормального" в нем находим.

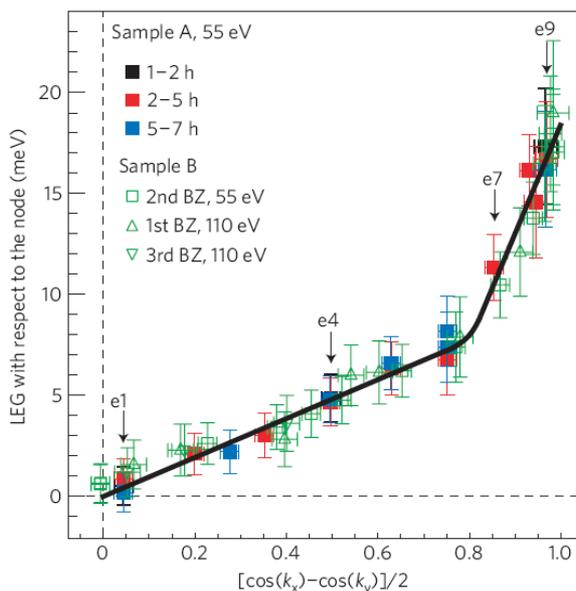


Рис. 1. Изменение псевдощели в LBCO-1/8 по мере удаления от узлового направления.

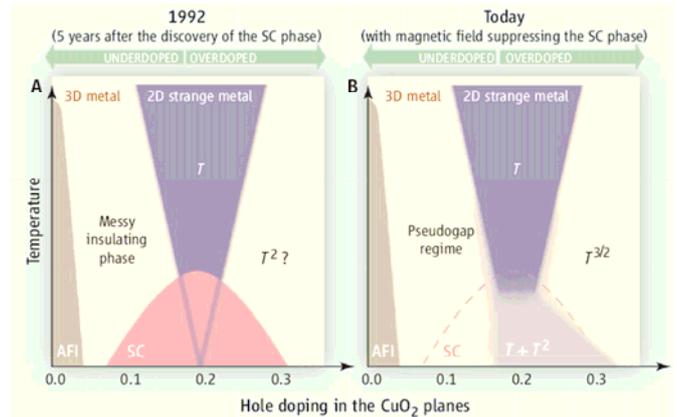


Рис. 2. Эволюция представлений о фазовой диаграмме ВТСП: (a) 1992 год, (b) 2009 год.

Л.Опенев

1. R.-H. He et al., *Nature Phys.* **5**, 119 (2009).
2. R.A. Cooper et al., *Science* **323**, 603 (2009).

### Сравниваем безмедные ВТСП с купратами

Открытие в прошлом году нового класса безмедных ВТСП породило надежду (а у некоторых и уверенность), что вскоре наконец-то удастся побить рекорд, поставленный около 20 лет назад купратными ВТСП и повысить критическую температуру  $T_c$  если и не до комнатной, то хотя бы (для начала) до 200 К. Однако  $T_c$  оксипниктидов очень быстро застопорилась на отметке 56 К, существенно не дотянув до купратов с их максимальной  $T_c$  около 150 К. Тогда внимание исследователей переключилось на поиск сходств и различий оксипниктидов и купратов с конечной целью – выяснить механизм сверхпроводимости тех и других, чтобы вести поиск новых ВТСП осознанно, а не "методом тыка".

Так как общим элементом структуры всех купратных ВТСП являются плоскости  $\text{CuO}_2$  и, более того, даже пленки толщиной всего 1-2 элементарные ячейки обладают достаточно высокой  $T_c$ , то сформировалось убеждение, что двумерность – необходимый атрибут высокотемпературной сверхпроводимости. Одним из ярких проявлений квазидвумерности купратов является, в частности, сильная зависимость  $H_{c2}$  от направления магнитного поля относительно слоев  $\text{CuO}_2$ . Чего-то похожего ожидали и от оксипниктидов. Но оказалось, что они ведут себя совершенно по-другому и, несмотря на свою слоистую кристаллическую структуру, демонстрируют практически изотропную сверхпроводимость. Об этом свидетельствуют результаты, полученные физиками из Китая и США при исследовании монокристаллов  $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$  в магнитных полях с  $H \leq 60$  Тл [1]. Выяснилось, что во всем температурном диапазоне ниже  $T_c$  величина  $H_{c2}$  почти не зависит от направления магнитного поля (рис. 1) – в резком контрасте со всеми известными слоистыми сверхпроводниками.

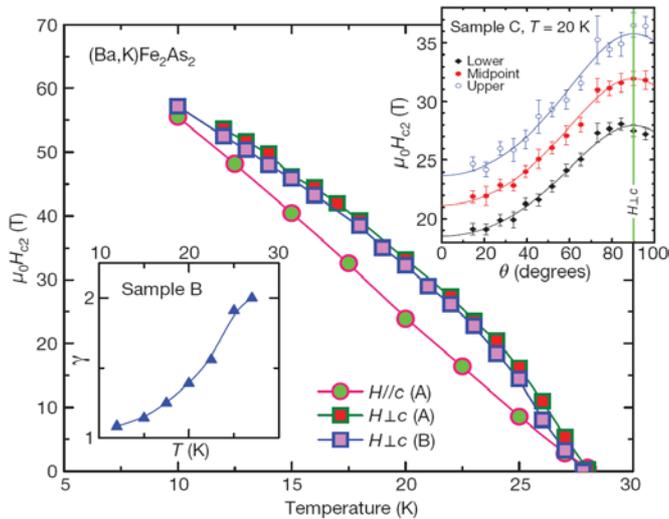


Рис. 1. Температурные зависимости верхнего критического поля  $H_{c2}$  нескольких монокристаллических образцов  $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$  при параллельном и перпендикулярном оси  $c$  направлениях магнитного поля.

Причину изотропии  $H_{c2}$  можно было бы поискать в изотропии поверхности Ферми. Но пока экспериментальные данные о ее топологии остаются противоречивыми. В работе [2] немецкие, украинские и английские физики исследовали поверхность Ферми  $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$  методом фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением и показали, что даже в плоскости  $a$ - $b$  она является анизотропной и имеет форму "пропеллера" (рис. 2) – в отличие зонных расчетов. Авторы [2] полагают, что их результаты можно объяснить наличием в оксипниктидах какого-то электронного порядка, сосуществующего со сверхпроводимостью и сохраняющегося вплоть до 300 К. Это – не обычная волна зарядовой плотности, а что-то более сложное, напоминающее гипотетический "скрытый порядок" в купратах.

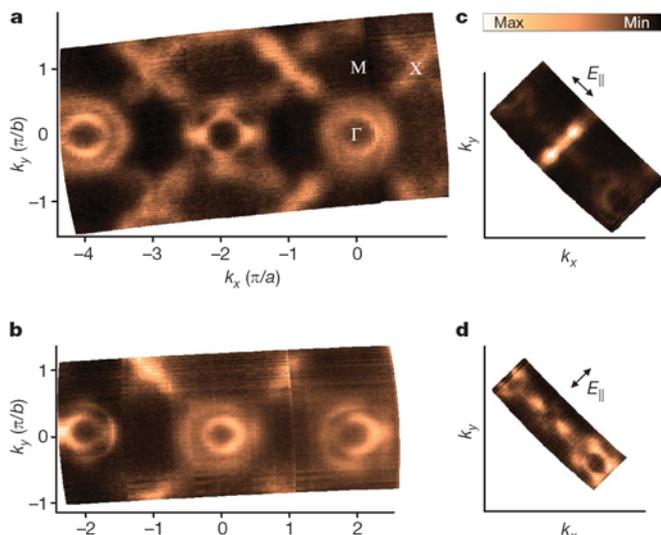


Рис. 2. Топология поверхности Ферми в  $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ . Распределение интенсивности фотоэлектронов как функция квазиимпульса в плоскости  $a$ - $b$  при различной поляризации фотонов.

Недопированное (диэлектрическое) состояние купратов характеризуется антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов ионов меди, при *Перст*, 2009, том 16, выпуск 4

чем не исключено, что сохраняющиеся при допировании антиферромагнитные корреляции каким-то образом способствуют куперовскому спариванию. Недопированные оксипниктиды являются антиферромагнитными металлами. Их магнитные свойства выражены гораздо слабее, чем у купратов, и чрезвычайно чувствительны к малейшим изменениям кристаллической структуры и химического состава, что сильно затрудняет интерпретацию экспериментальных данных. В работе [3] высказано предположение (подтвержденное расчетами и экспериментом), что магнетизм безмедных ВТСП обусловлен новым типом магнитных возбуждений – "магнитными антифазами", которые связаны с антифазными границами между областями с локальным  $SDW$ -порядком. Быстрые флуктуации этих возбуждений и приводят, по-видимому, к тому, что результат того или иного эксперимента зависит от соответствующего этому эксперименту масштаба времени. Заметим, что антифаза позволяют дать естественное объяснение различию температур структурного и магнитного переходов в оксипниктидах.

Итак, на данный момент между купратными и безмедными ВТСП выявлено больше различий, чем сходства. Но какое отношение эти различия имеют к механизму сверхпроводимости, пока остается неясным.

1. *H.Q.Yuan et al., Nature 457, 565 (2009).*
2. *V.B.Zabolotnyy et al., Nature 457, 569 (2009).*
3. *I.I.Mazin, M.D.Johannes, Nature Phys. 5, 141 (2009).*

## НАНОМАТЕРИАЛЫ

### Нанокатализаторы – это не только скорость!

Катализаторами химических реакций обычно называют вещества, которые существенно ускоряют ход той или иной реакции (например,  $A \rightarrow B$ ), но сами при этом не расходуются. Это, конечно, так. Но в идеале катализаторы должны не только увеличивать скорость реакции, но и проявлять селективность (избирательность) своего действия ( $A \rightarrow B$  или  $A \rightarrow C$ ) или даже способствовать образованию менее выгодного с энергетической точки зрения соединения. Важным требованием к катализаторам является также их устойчивость при высокой температуре. В качестве катализаторов часто используются металлические наночастицы, обладающие большой удельной (в расчете на единицу массы) площадью поверхности. Селективность их действия определяется химическим составом и размерами наночастиц. Проблема, однако, заключается в слипании наночастиц при нагреве до температуры реакции и соответствующей потере ими своих каталитических свойств.

О новых результатах в области нанокатализа сообщается в февральском номере журнала *Nature Materials* [1, 2]. В работе [1] наночастицы Pt, имевшие

форму тетраэдров с параллельными плоскостям (111) гранями, были использованы для стимуляции перехода молекул бутана из одного изомера в другой, менее устойчивый в газовой фазе. При повышении температуры до 575 К форма наночастиц изменялась, и они становились катализаторами обратного перехода между этими же изомерами. В работе [2] наночастицы (опять же из Pt) покрывали мезопористыми "оболочками"  $\text{SiO}_2$ , которые препятствовали агломерации наночастиц вплоть до температуры 1000 К. Эти оболочки, однако, не подавляли каталитическую способность наночастиц благодаря наличию в них пор, достаточно широких для переноса реагентов к поверхности наночастицы, а продуктов реакции – от нее.

Науку о катализе часто критикуют за ее эмпирический характер. Как бы в ответ на эту критику авторы [1] выполнили численные расчеты электронной и кристаллической структуры наночастиц первопринципными методами и показали, что причиной повышенной каталитической активности исследованных ими наночастиц является реконструкция поверхности, сопровождающаяся изменением ее электронных характеристик.

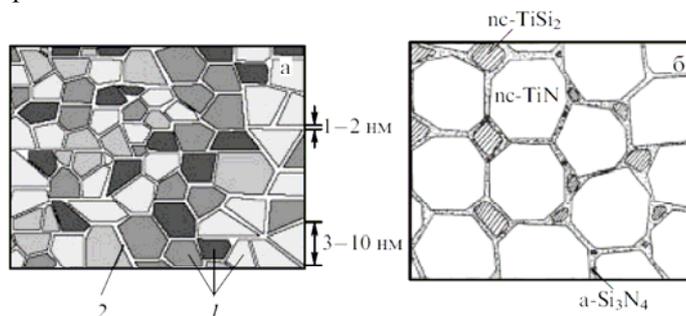
1. I.Lee et al., *Nature Mater.* **8**, 132 (2009).
2. G.Somorjai et al., *Nature Mater.* **8**, 126 (2009).

### Нанокompозитные покрытия

Уменьшение среднего размера зерен до  $\sim 10$  нм и менее приводит к существенному изменению ряда физических свойств мелкозернистых образцов: термических (понижается температура плавления), кинетических (резко возрастает коэффициент диффузии, падает теплопроводность), магнитных (повышается коэрцитивная сила), механических (увеличивается предел текучести и износостойкость, появляется эффект сверхпластичности при высокой температуре) и др. Это связано с тем, что размер зерен становится меньше соответствующей характеристической длины (толщины стенки доменов, критического радиуса дислокационной петли и т.д.). Благодаря возможности их широкого практического применения такие наноструктурированные материалы являются объектом пристального внимания как технологов, так и физиков.

В работе [1] украинские ученые из Института металлофизики (Киев) и Харьковского национального университета представили обзор современного состояния исследований структуры и свойств твердых (твердость  $H \leq 40$  ГПа) и сверхтвердых ( $H > 40$  ГПа) нанокompозитных покрытий (см. рис.). В обзоре обсуждаются физические механизмы увеличения твердости тонких ( $< 10$  нм) покрытий, способы их изготовления, возможные применения и направления дальнейшего развития этой области нанотехнологий. Авторы замечают, что имеющиеся в литературе сообщения о твердости некоторых нанокompозитных покрытий, превышающей твердость ал-

маза и нитрида бора, требуют подтверждения, поскольку могут быть следствием методических ошибок, и подчеркивают необходимость разработки новых (желательно неразрушающих) методик определения твердости. Они также предлагают комплекс экспериментов, направленных на прояснение физической картины повышения твердости нанопокровтий.



*a* - Идеализированное наноструктурированное покрытие согласно теории Вепрека и др.; *b* - схематическое изображение строения нанокompозитов nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/nc-TiSi<sub>2</sub>.

1. А.Д.Погребняк и др., *УФН* **179**, 35 (2009).

### Аномальная термическая устойчивость кубана $\text{C}_8\text{H}_8$

Сильно деформированные углеводородные молекулы (highly strained hydrocarbons) продолжают интересовать исследователей. На этот раз в центре внимания снова оказалась уникальная полиэдральная структура – кубан  $\text{C}_8\text{H}_8$  (рис. 1). Остов молекулы представляет собой куб с расположенными в его вершинах атомами углерода, так что угол связи C–C равен  $90^\circ$ , в отличие от обычной для  $sp^3$ -гибридизованных углеродных орбиталей величины  $109.5^\circ$  (как, например, у алмаза, метана  $\text{CH}_4$  или этана  $\text{C}_2\text{H}_6$ ). Высокая энергоёмкость кубана делает его перспективным материалом для топливных элементов. А возможность замены атомов водорода различными функциональными группами открывает путь к синтезу новых соединений с уникальными свойствами, которые в будущем можно будет использовать в фармацевтике, в качестве основы накопителей данных, для создания жидкокристаллических соединений и т. д. Однако широкому использованию кубана препятствует отсутствие дешевых технологий его производства в больших количествах.

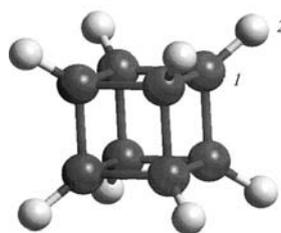


Рис. 1. Кубан  $\text{C}_8\text{H}_8$ :  
1 – атомы углерода,  
2 – атомы водорода.

Возможное решение проблемы предложено в работе [1], выполненной в МИФИ. Исследования проводились в рамках метода молекулярной динамики на основе разработанного авторами потенциала сильной связи в интервале температур от 1000 К до 2000 К. Метод

сильной связи был выбран не случайно. В отличие от первопринципных подходов, он не требует значительных компьютерных затрат, поэтому, практически не потеряв в точности, авторам удалось "сэкономить" на вычислительных ресурсах, что позволило моделировать эволюцию кубана в течение длительного (по атомным меркам) периода времени, вплоть до 1 мкс. В результате "численного эксперимента" получена температурная зависимость времени жизни кубана (рис. 2). Оказалось, что при понижении температуры от 2000 К до 1000 К время жизни молекулы возрастает на шесть порядков величины, от  $\sim 1$  пс до  $\sim 1$  мкс. Из анализа полученных данных авторы определили величины энергии активации и частотного фактора в формуле Аррениуса, которую можно использовать в дальнейшем для оценки времени жизни кубана как при очень высоких, так и при сравнительно низких температурах. В частности, при комнатной температуре время жизни кубана может составить  $\sim 10^{16}$  с, что довольно необычно для метастабильной молекулы с сильно "напряженными" межатомными связями.

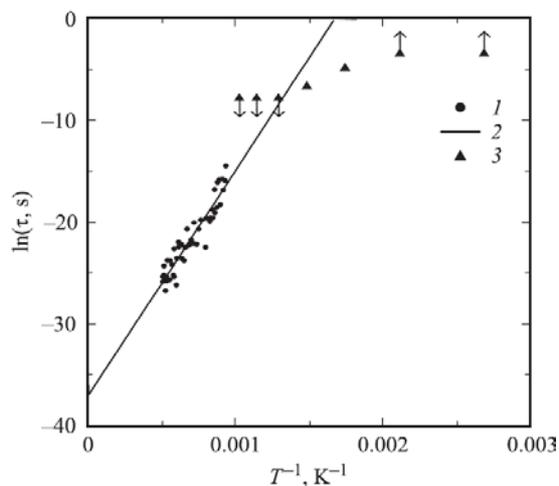


Рис. 2. Зависимость логарифма времени жизни  $\tau$  кубана  $C_8H_8$  от обратной начальной температуры  $T$  (1 – результаты расчета, 2 – линейная аппроксимация методом наименьших квадратов, 3 – экспериментальные данные работы [2]). Стрелки означают, что при данной температуре величина  $\ln \tau$  лежит выше или ниже приведенной точки.

Хотя основной целью работы [1] являлось численное моделирование динамики кубана в широком температурном диапазоне, авторам также удалось детально исследовать возможные каналы и продукты его распада и проанализировать предшествующие распаду стадии эволюции. В качестве окончательных продуктов распада примерно в 80% случаев они наблюдали образование изомера  $C_8H_8$  – молекулу циклооктатетраена, а в остальных 20% случаев результатом была смесь молекул бензола  $C_6H_6$  и ацетилен  $C_2H_2$ . Данные, полученные в работе [1] согласуются с результатами экспериментов по пиролизу, приведенными ранее в работе [2]. В дальнейшем они помогут подсказать направление поиска новых способов синтеза кубана. В качестве одного из возможных вариантов рассматривается об-

ращение хода химической реакции (например, путем нагрева в присутствии соответствующих катализаторов, понижающих барьер обратной реакции).

*М. Маслов*

1. *ФТТ* **51**, 609 (2009).

2. *J. Phys. Chem. A* **107**, 1162 (2003).

## СПИНТРОНИКА

### Органика для спинтроники

В последние годы большое внимание уделяется изучению возможности использования спиновых степеней свободы электрона в электронных устройствах принципиально нового типа. Ожидается, что спин составит альтернативу заряду (или будет использоваться наряду с последним) в качестве носителя информации. Для практической реализации спинтронных устройств необходимо добиться 1) эффективной инжекции спин-поляризованных электронов из ферромагнитного электрода в полупроводник и 2) большого времени релаксации спина в последнем. Основными механизмами такой релаксации являются спин-орбитальное и сверхтонкое взаимодействия. По этой причине для нужд спинтроники как нельзя лучше должны подходить органические полупроводники, состоящие из легких атомов (например, водорода и углерода), в которых эти взаимодействия очень слабые. Но первые экспериментальные исследования "жизни" спинов в органических полупроводниках дали противоречивые результаты.

В работах [1] и [2] две группы исследователей независимо друг от друга пришли к выводу, что эффективность инжекции спинов из ферромагнетика в органику лишь чуть-чуть недотягивает до 100%, а длина спиновой диффузии в органическом полупроводнике составляет  $l_s \approx 10$  нм при  $T = 90$  К [1] и  $T = 300$  К [2]. Авторы [1] использовали мюонную спектроскопию для определения магнитного поля, индуцированного в органическом слое спин-поляризованным пучком электронов, а в работе [2] измеряли спектры двухфотонной фотоэмиссии. Прежде чем делать какие-либо выводы о будущем органической спинтроники, необходимо сначала детально изучить температурную зависимость  $l_s$  и попытаться добиться как можно большей ее величины  $l_s$  при комнатной температуре.

*Л. Опенов*

1. *A. Drew et al., Nature Mater.* **8**, 109 (2009).

2. *M. Cinchetti et al., Nature Mater.* **8**, 115 (2009).

## ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

### Углеродные нанотрубки в биологии

Углеродные нанотрубки (УНТ) – уникальные материалы для применений в биологии. Последние достижения в этой области представлены в обширном обзоре группы исследователей из Clemson University (США) под руководством Prof. Y.-P. Sun [1]. В обзоре рассматриваются вопросы химической модифи-

кации нанотрубок, специально направленной на их связывание с такими биологически активными объектами как белки, пептиды, ДНК/РНК, углеводы, сообщается об успехах в использовании УНТ для создания биосенсоров, доставки лекарств и др., а также анализируются данные по биораспределению и токсичности нанотрубок. Авторы изучили более 100 публикаций, но, к сожалению, ссылок на исследования, проведенные в России, нет. Правда, среди авторов многих интересных работ, выполненных в зарубежных научных центрах, есть российские (или бывшие российские) ученые. Заметим, что "сравнительный анализ результатов отечественных исследований с аналогичными зарубежными разработками в области нанотехнологий" [3] показывает, что по цитируемости микробиологических публикаций Россия занимает 25-е место в мире.

Отмечая значительный прогресс в развитии методов ковалентной и нековалентной функционализации, авторы обзора [1] подчеркивают, что для биоприменений УНТ и для обеспечения биосовместимости особенно важна контролируемая модификация углеродных нанотрубок белками, нуклеиновыми кислотами, углеводами - основными компонентами живого организма.

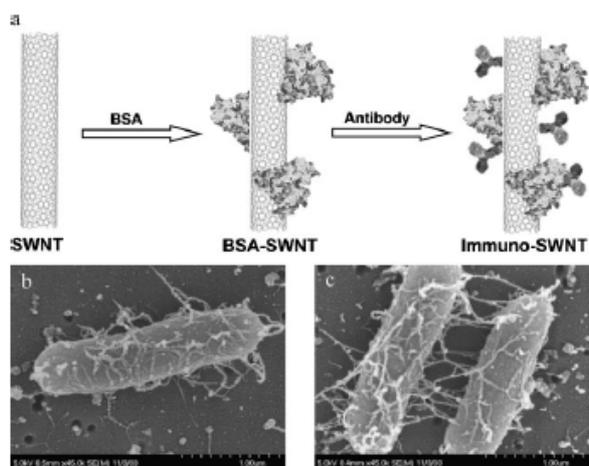


Рис.1. а - Схема образования иммуно-ОСНТ; б,с - связывание иммуно-ОСНТ с кишечными палочками.

Различные белки могут спонтанно адсорбироваться на поверхности нанотрубок (иногда этого необходимо избежать – например, при биораспознавании или при связывании определенных белков) или могут быть иммобилизованы контролируемым способом. Один из примеров – работа группы Y.-P. Sun. Исследователи провели ковалентную функционализацию одностенных углеродных нанотрубок (ОСНТ) бычьим сывороточным альбумином (bovine serum albumin BSA). Эти ОСНТ затем были покрыты антителами, в результате чего образовались иммуно-ОСНТ, способные распознавать патогенные кишечные палочки *E. coli*. (рис.1).

Расширение подхода иммуно-нанотрубок привело к созданию магнитных нанокapsул из многостенных углеродных нанотрубок (МСНТ) с Fe или оксидами

Fe внутри. Эти магнитные иммуно-нанотрубки, покрытые антителами, были успешно использованы для сепарации патогенных *E. coli*.

Так же, как и белки, к УНТ могут присоединяться ДНК и РНК. Это может быть нековалентная адсорбция или ковалентная функционализация, в том числе в несколько этапов. "Обертывание" нанотрубок молекулами ДНК не только способствует растворимости, но и позволяет создавать ультратонкие диэлектрики для электроники, улучшать свойства полевых транзисторов. Механизм "накручивания" ДНК на нанотрубку окончательно не выяснен, хотя предлагаются разные объяснения (силы Ван-дер-Ваальса, гидрофобные взаимодействия, электронные взаимодействия между ДНК и УНТ и др.). Такие объединения (или, как их называют, конъюгаты) ДНК с нанотрубкой вызывают большой интерес у исследователей. Было показано, что ДНК, связанные с нанотрубками, долго сохраняют биологическую активность. Взаимодействие между УНТ и ДНК, как правило, стабильно, что помогло разработать метод сепарации диспергированных УНТ: нанотрубки, обернутые молекулами ДНК, были разделены на определенные фракции по длине, и была изучена зависимость клеточной токсичности от этого параметра. Подход, использующий обертывание нанотрубок молекулами ДНК, дает возможность разделять нанотрубки на металлические и полупроводниковые, выделять УНТ определенной хиральности. Авторы недавно опубликованного обзора на эту тему [4] в своих исследованиях используют метод хроматографической сепарации. В одной из работ по изучению ДНК-УНТ было обнаружено, что двухцепочечная ДНК, нековалентно связанная с ОСНТ, при добавлении двухвалентных катионов типа  $Hg^{2+}$  трансформируется из правозакрученной спирали (В - форма) в левозакрученную (Z-форма); это было использовано для детектирования ионов в крови, тканях и в живых клетках млекопитающих (рис.2) [5].

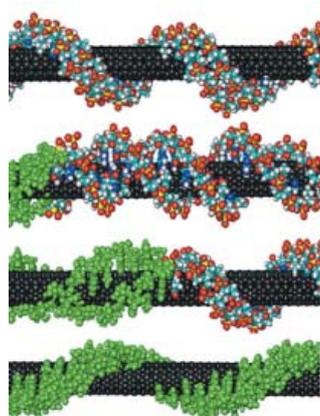


Рис.2. Иллюстрация превращения В-формы ДНК (верхняя картинка) в Z-форму (нижняя картинка).

В целом такие конъюгаты перспективны для создания различных наноприборов, биосенсоров, доставки лекарственных средств и многого другого, т.к. могут использовать как преимущества уникальной структуры углеродных

нанотрубок, так и принцип комплементарности и конформационную гибкость ДНК.

Другое интересное направление – функционализация УНТ с использованием углеводов. Такая моди-

фикация не только повышает растворимость и биосовместимость нанотрубок, но и придает уникальную биоактивность. Например, в работе, выполненной под руководством Y.-P.Sun, функционализация ОСНТ моносахаридами привела (в присутствии ионов  $Ca^{2+}$ ) к агрегации и связыванию спор сибирской язвы *B. anthracis* (рис.3) (подробнее см. *ПерсТ* [6]). В других работах "сахарная" функционализация УНТ была реализована при нековалентном "обертывании" нанотрубок различными полисахаридами.

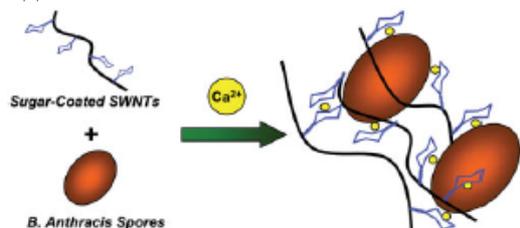


Рис.3. Схема агрегации спор сибирской язвы.

Среди биологических и биомедицинских систем и устройств на основе углеродных нанотрубок наибольший интерес вызывают биосенсоры и системы биодоставки. Разработаны и созданы электрохимические сенсоры, сенсоры на основе полевых транзисторов. Изучается возможность применения биосенсоров для детектирования белков и их взаимодействий; глюкозы; ДНК, иммобилизации и гибридизации ДНК; полиморфизма отдельных нуклеотидов, взаимодействий антитело-антиген (см. *ПерсТ* [7]). Однако, как отмечают авторы обзора [1], для успешного внедрения биосенсоров на основе полевых транзисторов, в которых используются полупроводниковые нанотрубки, необходимо совершенствовать сепарацию этих УНТ от металлических. Важен также вопрос локализации наноконтактов ОСНТ на биологических поверхностях.

Эффективность использования УНТ в качестве курьеров, доставляющих в живые клетки различные белки, нуклеиновые кислоты, лекарства, к настоящему времени продемонстрирована во многих исследованиях. В *ПерсТе* [8] было рассказано о некоторых системах доставки. Это, например, углеродная нанокapsула с лекарством внутри (концепция "магической пули") или "баркас" - функционализованная ОСНТ, которая "на буксире" переправляет присоединенные к ней более мелкие молекулы лекарства через клеточную мембрану в клетку. В обзоре [1] описана также стратегия "двойной функционализации", суть которой заключается в присоединении к стенке МСНТ и флуоресцентного зонда, и противоракового препарата. Эксперименты *in vitro* показали, что лекарство быстро попало внутрь клетки. Кроме маленьких молекулярных препаратов с помощью нанотрубок в клетки были успешно доставлены РНК. Возможно, УНТ представляют новый класс молекулярных носителей для генной терапии.

Проникновение нанотрубок с грузом в клетки одни исследователи объясняют с помощью эндоцитоза\*, другие выдвигают гипотезу "наноиглы" (нанотрубки, проникающей через клеточную мембрану). Но есть вид доставки, не вызывающий таких споров: это "наношприц", иглой которого служит МСНТ, прикрепленная к зонду атомного силового микроскопа. Путем "инъекции" в нужные клетки были доставлены флуоресцентные квантовые точки (QDs), покрытые белком стрептовидином (5-50 QDs на нанотрубку). Схема эксперимента и внешний вид "шприца" показаны на рис. 4 [9]. Авторы использовали оригинальный и эффективный способ сброса QDs: когда МСНТ с "грузом", присоединенным с помощью дисульфидного мостика, проникает через клеточную мембрану, дисульфид восстанавливается в клеточном цитозоле, QDs освобождаются ("впрыскиваются"), и наноигла извлекается. Важным преимуществом метода является возможность многократного повторения процедуры без повреждения клетки. Метод может быть использован для доставки ДНК, РНК, полимеров, наночастиц.

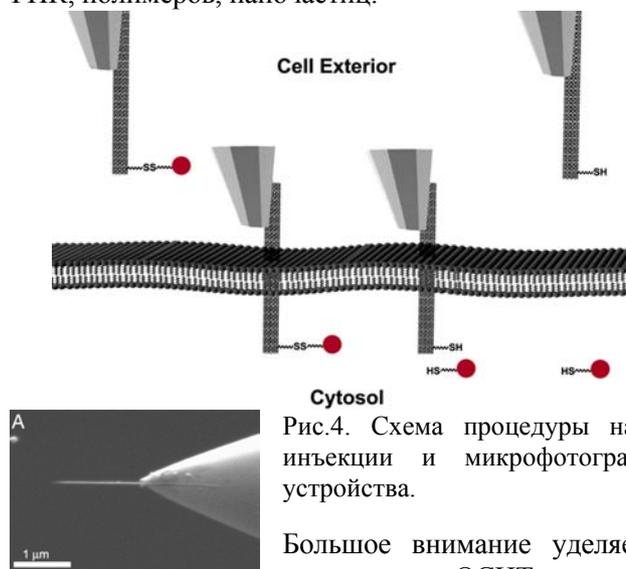


Рис.4. Схема процедуры наноинъекции и микрофотография устройства.

Большое внимание уделяется применению ОСНТ для получения клеточных изображений. Такая возможность обусловлена не только уникальностью физических и химических свойств, но и замечательной способностью нанотрубок проникать через клеточные мембраны. Исследования в этой области можно разделить на две основные категории. К первой относятся прямые оптические изображения, возникающие на основе собственной флуоресценции (это излучение полупроводниковых ОСНТ в ближней ИК-области спектра и излучение в видимой области спектра, обусловленное дефектами пассивированной поверхности функционализированных ОСНТ и МСНТ). Вторая категория – не прямое получение изображений благодаря присоединению к УНТ флуоресцентных или радиоактивных добавок.

Излучение в ближней ИК-области спектра позволяет наблюдать за ОСНТ в организмах и биологических тканях; исследования показывают возможность использования такой флуоресценции для диагностики.

Более яркая фотолюминесценция в видимой области спектра помогает в изучении внутриклеточного транспорта УНТ. Используя функционализированные УНТ – носители флуоресцентных меток, можно, как уже говорилось выше, убить сразу двух зайцев – и доставить лекарство, и получить изображение.

Радиоиндикаторный метод слежения за нанотрубками полезен для изучения как *in vivo*, так и *in vitro*. Используются различные изотопы, например,  $^{125}\text{I}$ ,  $^{14}\text{C}$ . Можно непосредственно определять распределение ОСНТ, их локализацию в клеточных ядрах, изучать влияние дозы (подробнее см. *ПерсТ* [10]).

Один из разделов обзора посвящен актуальным проблемам биораспределения и токсичности. Во многих работах изучали *in vivo* распределение УНТ, метаболизм, деградацию, клиренс\*\*, биоаккумуляцию. Упомянутый выше радиоиндикаторный метод позволил обнаружить различие в биораспределении немодифицированных и функционализированных УНТ.

УНТ в основном поступают в организм через дыхательные пути, но возможно попадание в желудочно-кишечный тракт, проникновение через кожу. Первоначально сообщалось о токсичности УНТ. Потом последовали работы, результаты которых говорили об отсутствии вредного воздействия. В настоящее время, видимо, можно считать доказанным, что токсичность УНТ зависит от многих факторов, включая дозу, размеры, наличие примесей, функционализацию. Как считают авторы обзора [1], доступные результаты экспериментов на животных не подтверждают токсичности или вредного воздействия на здоровье. Однако, по их мнению, необходимы дальнейшие исследования, которые продемонстрируют не только то, что нанотрубки "могут быть использованы", но что они "однозначно применимы".

Конечно, в обзоре рассказано далеко не обо всем, но он, безусловно, дает представление о том, насколько интересны и разнообразны возможности применения углеродных нанотрубок в биологии.

\* **эндоцитоз** – процесс захвата клеткой твердых частиц, живых клеток, капелек жидкости, макромолекул.

\*\* **клиренс** (в токсикологии, медицине) – показатель скорости очищения плазмы крови, других сред или тканей организма от какого-либо вещества в процессе его биотрансформации, перераспределения в организме и (или) выведения из организма.

О.Алексеева

1. F.Lu et al., *Adv. Mater.* **21**, 139 (2009).
2. *ПерсТ 11*, вып. 18, с.3 (2004).
3. *Федеральный портал "Нанотехнологии и наноматериалы"* 03.02.2009  
<http://www.portalnano.ru>
4. X.Tu et al., *Nano Res.* **1**, 185 (2008).
5. D.A.Heller et al., *Science* **311**, 508 (2006).

6. *ПерсТ 14*, вып. 5, с. 4 (2007).
7. *ПерсТ 13*, вып. 20, с. 5 (2006).
8. *ПерсТ 15*, вып. 3, с. 3 (2008).
9. X.Chen et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104**, 8218 (2007).
10. *ПерсТ 15*, вып. 8, с.5 (2008).

### Прибавление в граф'ском семействе

Углерод – общеизвестный чемпион по богатству модификаций. Алмаз, графит, сажа (аморфный углерод) – про этот хрестоматийный набор учили еще в позапрошлом веке. Век ушедший открыл нам глаза на то, что сажа, считавшаяся невнятным аморфным состоянием, таит такие чудеса морфогенеза, как трубки и фуллерены. Последние, как оказалось, не просто одна из форм вещества, а конкретная молекула. Некоторое время прогресс в этой области укладывался в количественные рамки –  $\text{C}_{60}$  обрел родственников  $\text{C}_{50}$ ,  $\text{C}_{70}$  и других, более отдаленных, а УНТ (углеродные нанотрубки) разделились на одностенные и многостенные, открытые, закрытые, ну и т.д. Однако новый межвидовой гибрид фуллеренов и многостенных трубок (нечто вроде многослойного фуллерена) уже не удалось втиснуть в понятия количественного роста, и отпрыск назвали **онион**'ом (иначе говоря, луковицей). Счастье еще, что открыватели принадлежали к англосаксонской языковой культуре, а то не миновать бы нам **чиполон**'а !

Двадцать первый век принес новые открытия, а том числе в области имен собственных. Пять лет назад появился следующий отпрыск семейства – отдельный монослой графита, который был наречен **графен**'ом в честь дедушки – графита. Новорожденного почти сразу признали вундеркиндом – и то у него не как у всех, и это, и электропроводность хорошая, и теплопроводность замечательная, а удельная поверхность так просто рекордная. Естественно, новому члену семейства прочили большое будущее – как всякому вундеркинду [1].

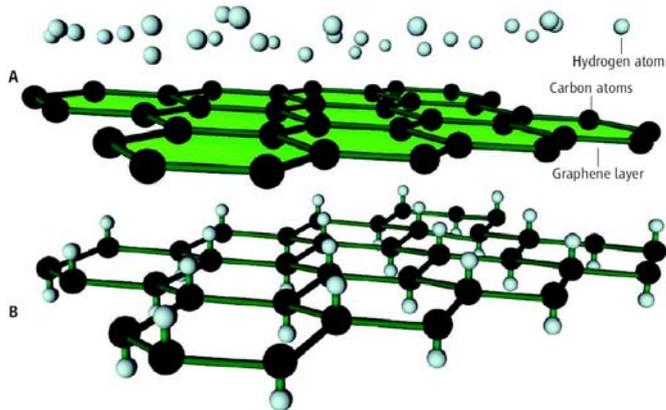


Рис.1. "Наводороженный" графен назвали графаном [4]. Показана одна из двух возможных модификаций, в которой атомы водорода присоединены к атомам углерода поочередно то сверху, то снизу, через один.

Первенство и слава черноголовско-манчестерских первооткрывателей графена, похоже, лишили покоя

всю оставшуюся часть мирового научного сообщества. И, конечно, они стали изобретать вослед, и, как теперь стало понятно, не без успеха. J.O. Sofo и коллеги, к примеру, задались вопросом, что будет, если этот плоский графитовый лист "наводородить"? Хотя бы в компьютере. И получился **графан** [2, 3] (рис.1).

Графен сам по себе очень интересный и перспективный материал, только электроны и дырки в нём "эффективно" - безмассовые (совсем как фотоны,  $\partial^2 E / \partial k^2 = 0$ ), а запрещённой зоны в нем и вовсе нет. Она, конечно, может появиться за счёт размерного квантования, если из графена сделать узкую полосу (< 100нм в ширину). Можно графен и легировать [5].

А в графене атомы водорода делают исходно плоский графитовый лист не плоским, а алмазоподобным (ибо координация у всех углеродов в новой решетке изменяется с плоской  $sp^2$  на тетраэдрическую  $sp^3$ ), со всеми вытекающими из этого замечательными последствиями. То есть, и с запрещённой зоной, и с эффективной массой, короче, получается настоящий полупроводник, тоньше которого просто не бывает и который при этом устойчив. Можно сказать, из компьютерной модели и расчетов из первых принципов создано отдельное производство наноискусства – наношедевр.

И, что особенно вдохновляет, в последних числах января 2009 г. журнал Science сообщил, что этот виртуально созданный шедевр экспериментально воспроизвели и снова не без участия российских первооткрывателей графена [6]. Первоначально авторы эксперимента синтезировали графен своим излюбленным способом [1] натирания поверхности окисленной кремниевой шайбы "сильно"-ориентированным пиролитическим графитом (НОРГ), отожгли его в аргоне (4 часа, 300°C), а затем между двумя алюминиевыми электродами зажгли аргоно-водородную ( $Ar+10\% H_2$ ,  $P=0.1$ мбар) плазму низкого давления. Чтобы не повредить этот одно-двух-трёх (и т.д.) -слойный "отшелушенный" графит, образцы держали на расстоянии до 30 см от плазмы. По данным авторов, для полного насыщения графена водородом достаточно двухчасовой выдержки.

А дальше авторы провели на своих образцах все возможные стандартные исследования: холловский мостик, подвижность, концентрация, температура (от гелия до выше азота), магнитное поле (от 0 до 14 Тл), квантовый Холл, комбинационное рассеяние, просвечивающая электронная микроскопия. И всё для того, чтобы доказать, что им удалось синтезировать материал, действительный аналог виртуального графана (рис. 2). Чем в очередной раз и обессмертили свои имена. Пока на страницах научной прессы, но, судя по заявленным характеристикам нового материала, интригующие применения не за горами – и наноэлектронные приборы, и топ-

ливные элементы. Осталось совсем малое - научиться технологии массового производства.

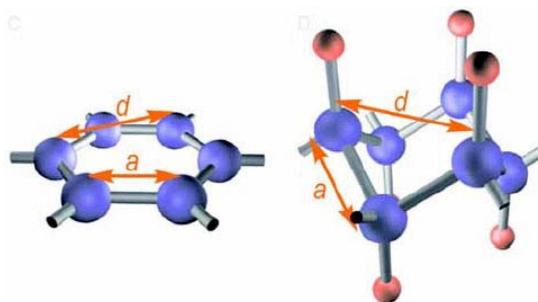


Рис. 2. Расположение атомов углерода в графене (слева) и в графане (справа) [6].

М.Компан, С.Чукичев

1. K.S.Novoselov. et al., *Science* **306**, 666, (2004).
2. J.O.Sofa et al., *Phys. Rev B* **75**, 153401 (2007).
3. D.W.Boukhalov et al., *Phys. Rev B* **77**, 035427 (2008).
4. A.Savchenko, *Science* **323**, 589 (2009).
5. T.O.Webling et al., *Nano Letters* **8**, 173 (2008).
6. D.C.Elias et al., *Science* **323**, 610 (2009).

### Прозрачные растяжимые электроды на основе графеновых пленок

Графены являются новой разновидностью углеродных наноматериалов, привлекающих в последние годы растущий интерес со стороны исследователей и инженеров. Это плоские структуры с поперечным размером от нескольких до нескольких сот микрон, состоящие из одного или нескольких слоев графита. Разработка новых методов получения графенов в макроскопических количествах сопровождается, с одной стороны, обнаружением новых необычных физико-химических свойств, а с другой стороны - расширением круга возможных применений таких структур. В частности, миниатюрные размеры графенов и их хорошая электропроводность открывают перспективы использования этих объектов в качестве элементов наноэлектронных устройств. Примером такого использования может служить работа [1], выполненная недавно группой исследователей из университетов Кореи, которые разработали эффективный метод нанесения графеновой пленки на слой никеля толщиной менее 300 нм, покрывающий SiO<sub>2</sub>/Si подложку. Слой никеля наносили на подложку с помощью испарителя на основе электронного пучка и прогревали в кварцевой трубке в атмосфере аргона при 1000° С. Графеновую пленку выращивали в течение 7 мин. в потоке CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>:Ar (550:65:200 см<sup>3</sup>/мин. в пересчете на стандартные условия), после чего быстро охлаждали до 25°С в атмосфере аргона. Как было обнаружено, скорость охлаждения пленки является критическим параметром, подавляющим образованием многослойных графенов и определяющим возможность эффективного отделения слоев от подложки при последующих операциях.

На изображении графеновой пленки, полученном с помощью сканирующего электронного микроскопа, различимы графены, содержащие различное число слоев. После переноса пленки с никелевой подложки на кремниевую, покрытую слоем  $\text{SiO}_2$  толщиной 300 нм, были получены изображения в конфокальном КР микроскопе. Эти изображения содержат как однослойные, так и многослойные (с числом слоев до 10) графены. В некоторых случаях графены имеют волнистую структуру. С целью измерения электрических и оптических характеристик полученных графеновых пленок был изготовлен образец площадью  $1 \times 1 \text{ см}^2$ . Спектр пропускания пленки, перенесенной на кварцевую подложку, измеряли в УФ и видимой областях. Прозрачность пленки, выращенной на никеле в течение 7 мин., составила в видимой области спектра около 80%. Поскольку, согласно ранним измерениям, коэффициент поглощения индивидуального графенового слоя составляет примерно 2,3%, прозрачность пленки указывает на среднее число слоев в ней от 6 до 10. Сокращение времени роста и уменьшение толщины никелевого слоя приводит к повышению прозрачности пленки до 93%. Электрическое сопротивление синтезированного образца пленки около 280 Ом, что примерно в 30 раз ниже результатов, получавшихся ранее. Это соответствует подвижности носителей  $3750 \text{ см}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  и плотности носителей на уровне  $5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Графеновая пленка имеет хорошую гибкость, допуская изгиб с радиусом кривизны порядка 1 мм с последующим восстановлением. Все эти свойства графеновых пленок указывают на перспективы их использования в электронике в качестве гибких и прозрачных электродов, обладающих хорошей электропроводностью и высокими механическими качествами.

*А.Елецкий*

1. *K.S.Kim et al., Nature 457, 706 (2009).*

### **Полевая эмиссия электронов из вертикально ориентированных графенов**

Усилия большинства коллективов направлены в первую очередь на разработку относительно простых и недорогих способов получения графенов в макроколичествах, ибо от решения этой задачи зависит возможность дальнейшего развития как фундаментальных, так и прикладных исследований в данной области. Недавно в одной из лабораторий Католического университета в Левене (Бельгия), был разработан эффективный способ получения графенов хорошо известным методом химического осаждения паров (CVD) [1]. Это позволило не только синтезировать матрицу, содержащую значительное количество вертикально ориентированных (то есть перпендикулярных подложке) графенов, но также продемонстрировать хорошие эмиссионные свойства такой матрицы. Для получения графенов использовали СВЧ излучение мощностью 6 кВт и частотой 2.45 ГГц, которое вводили при  $700^\circ\text{C}$  в

камеру, содержащую смесь  $\text{H}_2 + \text{CH}_4$  в соотношении 8:1 (или 4:1) при общем давлении 50 мбар. Газ прокачивали через камеру со скоростью  $200 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Время синтеза графенов - 40 мин.

Исследования, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа, электронографии и рентгенографии, а также методами комбинационного рассеяния света и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показывают, что в результате описанной процедуры синтеза на подложке из титана (либо диоксида кремния) образуется матрица вертикально ориентированных графенов, содержащих от 4 до 6 графитовых слоев с высокой степенью кристаллизации. Эмиссионные свойства такой матрицы исследовали при остаточном давлении  $10^{-5}$  Тор с использованием анодной пластинки из нержавеющей стали, расположенной на расстоянии 100 мкм от подложки с графенами. Измерения показали, что плотность тока эмиссии на уровне  $10 \text{ mA}/\text{см}^2$  достигается при величине приложенного напряжения порядка 1 В/мкм. Измеренные эмиссионные вольт-амперные характеристики графеновой матрицы хорошо соответствуют известной зависимости Фаулера-Нордгейма. Обработка этой зависимости в предположении, что работа выхода электрона для графена составляет 5 эВ (как для графита), приводит к величине коэффициента усиления электрического поля в пределах 5000 - 7500. После нескольких циклов изменения приложенного напряжения величина коэффициента усиления снижается до 3000. Такое изменение обусловлено, по видимому, прогоранием графенов, выделяющихся из общего ряда благодаря своей высоте и определяющих значение коэффициента усиления. Исследования показывают, что графены, выращенные на подложке из титана обладают более высокими эмиссионными характеристиками по сравнению с графенами на диоксиде кремния. Кроме того, установлено, что смесь  $\text{H}_2 + \text{CH}_4$  в отношении 8:1 приводит к синтезу графенов с более высокими эмиссионными характеристиками по сравнению со смесью состава 4:1.

*А.Елецкий*

1. *A.Malesevich et al., J. Appl. Phys. 104, 084301 (2008).*

## **СНОВА К ОСНОВАМ**

### **Магнитный монополю из зазеркалья**

Гипотетический магнитный монополю, предсказанный Полем Дираком, до сих пор ускользал от исследователей. "Просто не там искали", – утверждают китайские ученые из Стэнфорда и университета Шанхая. Попытались его найти в нашем мире, а надо искать ... в зазеркалье.

О методе изображений, применяющемся в электростатике, знают даже школьники. Точечный заряд, помещенный над поверхностью металла или диэлектрика, создает такое распределение заряда на

поверхности, как если бы помимо заряда – источника поля, был еще один, являющийся зеркальным отражением первого. При этом роль зеркала играет поверхность материала.

Авторы [1] предлагают рассмотреть не обычный диэлектрик, а топологический изолятор, в котором для поверхностных состояний отсутствует запрещенная зона (в обыкновенном диэлектрике даже малое возмущение приводит к образованию запрещенной зоны для поверхностных состояний). Примерами таких сред может быть полупроводниковый сплав  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  или  $\text{HgTe}$ , подверженные одноосному растяжению [2].

В топологическом изоляторе наблюдается *топологический магнитоэлектрический эффект* [3], подобно обычному магнитоэлектрическому эффекту, он описывается материальными уравнениями, в которые входят перекрестные члены по электрическому и магнитному полям. В данном случае электрическая индукция начинает зависеть от магнитной, а напряженность магнитного поля от напряженности электрического [4].

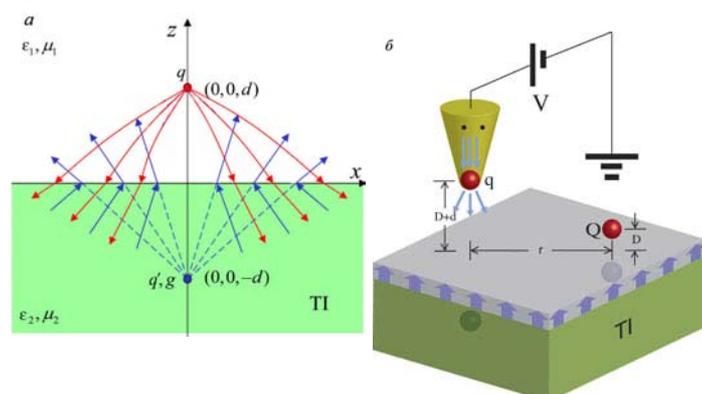


Рис. 1. Схема наблюдения магнитного монополя: а - магнитный монополю  $g$  и заряд  $q'$  как отражение заряда  $q$  в топологическом изоляторе (ТИ); б - предполагаемая схема экспериментального детектирования монополя с помощью иглы магнитного силового микроскопа [1].

Магнитоэлектрический эффект придает новый смысл школьной задаче. В месте расположения мнимого заряда в такой среде появляется еще и мнимый магнитный монополю, который создает

магнитное поле над поверхностью, убывающее с расстоянием как  $1/r^2$  (рис. 1 а).

Авторами [1] даже предлагается экспериментальная схема по обнаружению монополя методами сканирующей зондовой микроскопии (рис.1 б). Заряд – источник поля  $Q$  располагается над поверхностью топологического диэлектрика, покрытого магнитной пленкой (магнитная пленка нарушает временную симметрию, что является необходимым условием магнитоэлектрического эффекта), на расстоянии  $D$  от нее. Зонд магнитного силового микроскопа, представляющий собой намагниченную иглу, располагается над поверхностью. По силе притяжения зонда к поверхности и ее зависимости от расстояния  $r$  можно определить существование и место расположения магнитного монополя под поверхностью. Чтобы отличить это действие от обычного кулоновского притяжения за счет электростатической индукции на игле, на зонд подается электрическое напряжение. Изменяя расстояние  $r$  и напряжение  $V$ , можно по величине силы, действующей на иглу, определить величину магнитного заряда монополя.

В заключение стоит все же оговориться, что предлагаемая схема не противоречит известному тезису об отсутствии свободных магнитных зарядов и согласуется с уравнением Максвелла  $\text{div}\mathbf{B}=0$ . В случае обычной электростатической индукции наведение поверхностных зарядов на нейтральном объекте означает только то, что заряд противоположного знака ушел в отдаленные части объекта. Точно так же и здесь: полный магнитный поток через поверхность замкнутой сферы, окружающей заряд и его отражение, должен равняться нулю.

А.Пятаков

1. Xiao-Liang Qi et al., *Science Express*, DOI: 10.1126/science.1167747 (2009).
2. C.Y.Jeffrey et al., *Phys. Rev. B* **78**, 045426 (2008).
3. *ПерсТ* **15**, вып.4, с. 6 (2008).
4. Xiao-Liang Qi et al., *Phys. Rev. B* **78**, 195424 (2008).

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

Ответственный редактор: И.Чугуева, e-mail: [irina@issp.ras.ru](mailto:irina@issp.ras.ru)

Научные редакторы К.Кугель, Ю.Метлин

В подготовке выпуска принимали участие О.Алексеева, А.Елецкий, М.Компан, М.Маслов,

Л.Опенев, А.Пятаков, С.Чикичев

Компьютерный ввод, макет: И.Фурлетова

Адрес редакции: 119296 Москва, Ленинский проспект, 64<sup>а</sup>