

В этом выпуске:

СВЕРХПРОВОДНИКИ

Высокотемпературные сверхпроводники:

в поисках “спаривающего клея”

В середине прошлого века открытие изотопического эффекта навело авторов теории БКШ на мысль, что функцию “спаривающего клея”, связывающего электроны в куперовские пары, выполняют колебания кристаллической решетки – фононы. Это относится к обычным (так называемым низкотемпературным) сверхпроводникам. Что касается высокотемпературных сверхпроводников, то однозначных экспериментальных аргументов в пользу того или иного механизма спаривания для них пока не предъявлено. В купратных ВТСП с оптимальным уровнем дырочного допирования показатель степени изотопического эффекта $\alpha = -d(\ln T_c)/d(\ln M)$ близок к нулю, что вроде бы говорит в пользу нефоновой природы “клея”. Но при уменьшении концентрации дырок величина α быстро достигает БКШ-значения 0.5 и даже превышает его, свидетельствуя тем самым о существенной роли фононов для сверхпроводимости купратов. После сообщения [1] о том, что величина $\alpha \approx 0.37$ для температуры сверхпроводящего перехода T_c безмедных ВТСП $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ с дырочным типом проводимости и $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ с электронным типом проводимости почти в точности такая же, как и $\alpha_{\text{SDW}} = -d(\ln T_{\text{SDW}})/d(\ln M)$ для температуры магнитного упорядочения T_{SDW} в исходных несверхпроводящих соединениях с $x = 0$, стало понятно, что решеточные и магнитные степени свободы оксипниктидов нельзя рассматривать обособленно друг от друга. Существенно, что T_c и T_{SDW} изменяются только при изотопическом замещении атомов Fe в слоях FeAs, но не атомов кислорода в промежуточных слоях. При этом теоретическая величина T_c , определенная на основании расчетов фононных спектров и константы электрон-фононного взаимодействия, составляет всего лишь 0.1 К – почти на три порядка меньше экспериментальной! Уже одно это заставляет усомниться в “чисто фононном” механизме сверхпроводимости оксипниктидов. Поскольку при допировании безмедных ВТСП дальний магнитный порядок исчезает (и в сверхпроводящем состоянии отсутствует), то к сверхпроводимости могут оказаться причастны короткодействующие спиновые флуктуации. И такие же флуктуации уже давно рассматриваются в качестве кандидатов на роль “спаривающего клея” в купратных ВТСП. Не исключено, таким образом, что механизм сверхпроводимости оксипниктидов и купратов одинаков, по крайней мере, в общих чертах. Впрочем, существует и другая точка зрения – спиновые флуктуации для спаривания вообще не нужны. В работе [2] физики из Loughborough University (Великобритания) предложили вариант модели Хаббарда-Фрелиха, согласно которому необходимыми ингредиентами высокотемпературной сверхпроводимости являются: 1) большая энергия хаббардовского отталкивания электронов на узлах решетки и 2) электрон-фононное взаимодействие – не очень сильное, но дальнедействующее (из-за слабой экранировки). Расчеты показывают, что даже в отсутствие спиновых флуктуаций сверхпроводящее состояние имеет d -волновую симметрию. Эта модель в принципе позволяет с единой

И далее ...

- 2 Сравнительный анализ влияния допирования и давления на структуру безмедных ВТСП

Нелокальная когерентная связь электронов нормальных металлов посредством сверхпроводника

- 3 Сверхпроводимость у двумерного предела

КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

- 3 Когда барьер – не помеха

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОЭЛЕКТРОНИКА

- 4 Немерцающие нанокристаллы

- 5 Трехслойный графен: полуметалл с регулируемым перекрытием зон

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

- 5 Углеродные нанотрубки и ядерные отходы

- 7 Квантование Ландау в графене

- 8 “Ножницы” для графена

Атомная и электронная структура оксида графена

- 9 Суспензия графенов в органических растворителях

СПИНТРОНИКА

- 10 Манипулирование единичным атомом или молекулой: роль квантового туннелирования

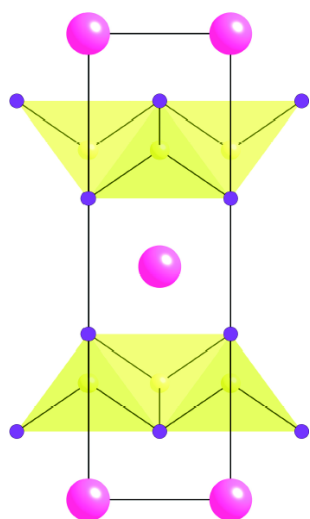
точки зрения объяснить – сверхпроводимость как допированных моттовских диэлектриков, так и металлов с сильными кулоновскими корреляциями, то есть – и купратов, и оксипниктидов. Что при этом происходит с изотопическим эффектом, еще предстоит разобраться.

1. R.H.Liu et al., *Nature* 459, 64 (2009), см. [ПерсТ 16, вып. 10, с. 1 \(2009\)](#).
2. T.M.Hardy et al., *Phys. Rev. B* 79, 212501 (2009).

По материалам заметки “What is the glue?”, D.G.Hinks, *Nature Phys.* 5, 386 (2009).

Сравнительный анализ влияния допирования и давления на структуру безмедных ВТСП

При выяснении механизма сверхпроводимости того или иного семейства сверхпроводников важно выявить общий для данного семейства элемент кристаллической структуры. В купратных ВТСП таковым являются слои CuO_2 , а в недавно открытых безмедных ВТСП – слои атомов Fe, находящихся в тетраэдрическом окружении атомов As (см. рис.). К настоящему времени установлены два основных отличия пниктидов от купратов: 1) у первых магнетизм родительской несверхпроводящей фазы обусловлен делокализованными электронами, а у вторых – локальными магнитными моментами; 2) в купратных ВТСП сверхпроводимость появляется только при “химическом допировании” (неизовалентном замещении одних элементов другими или изменении содержания кислорода), а у безмедных – еще и при воздействии высокого давления. Таким образом, и допирование, и сильное сжатие одинаковым образом изменяют какие-то характеристики пниктидов, существенные для их сверхпроводимости. Вопрос – какие?



Фрагмент структуры BaFe_2As_2 . Желтым, фиолетовым и розовым цветом изображены атомы Fe, As и Ba, соответственно.

В работе [1] немецкие, французские и американские физики методом нейтронной дифракции изучили влияние допирования ($\text{Ba} \rightarrow \text{Ba}_{1-x}\text{K}_x$) и давления ($T_c = 31$ К при $P = 5.5$ ГПа) на структуру BaFe_2As_2 . Выяснилось, что в обоих случаях имеет место уменьшение длины связи Fe-Fe и угла As-Fe-As, а также подавление перехода из тетрагональной в орторомбическую фазу. Эти изменения кристаллической структуры приводят, в свою очередь, к изменению структуры электронной. Выполненные в [1] расчеты показали, что при допировании и увеличении P изменяется

форма энергетических зон в окрестности уровня Ферми, ослабляется нестинг поверхности Ферми и дестабилизируется волна спиновой плотности. Авторы [1] делают вывод, что основным фактором, определяющим сверхпроводимость пниктидов, является (в отличие от купратов) не концентрация подвижных носителей, а вид электронной зонной структуры.

Л.Опенев

1. S.A.J.Kimber et al., *Nature Mater.* 8, 471 (2009).

Нелокальная когерентная связь электронов нормальных металлов посредством сверхпроводника

Для иллюстрации нелокального характера взаимодействия “запутанных” квантовых частиц обычно рассматривают синглетное состояние двух электронов со спинами “вверх” и “вниз”. Но именно в таком состоянии находятся электроны куперовской пары в обычном БКШ-сверхпроводнике. Эти электроны “чувствуют” друг друга, находясь на расстоянии в пределах длины сверхпроводящей когерентности ξ_s (порядка нескольких сотен нанометров). Теоретики уже давно обсуждают вопрос о возможности нелокальной когерентной связи электронов в двух металлических проводниках, соединенных сверхпроводником длиной меньше ξ_s . Рассматриваются два возможных механизма такой связи: перекрестное (crossed) андреевское отражение и упругое сотуннелирование (рис. 1).

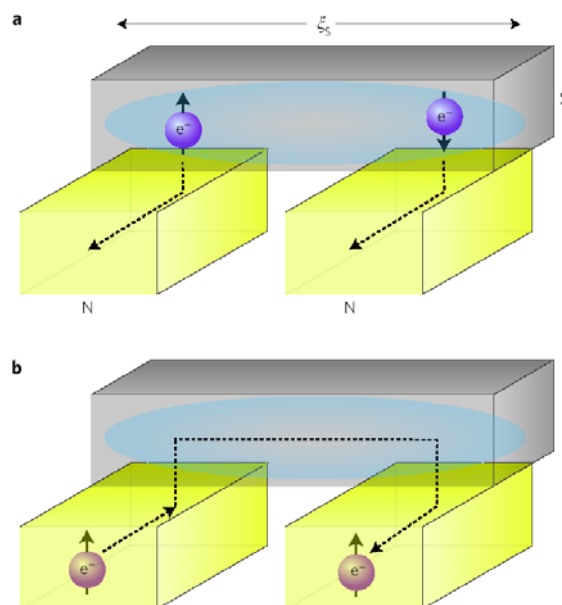


Рис.1. Если расстояние между двумя обычными проводниками, контактирующими с одним и тем же сверхпроводником, не превышает длины сверхпроводящей когерентности ξ_s , то каждый из формирующих куперовскую пару электронов может взаимодействовать с двумя проводниками одновременно за счет (a) перекрестного (нелокального) андреевского отражения и (b) упругого сотуннелирования. Оба этих процесса приводят к когерентной передаче “фазовой информации” от одного проводника к другому.

Экспериментальное подтверждение наличия этой связи получено в работе [1] американских ученых из Northwestern University. Из проводов Al (сверхпроводник) и Au (нормальный металл) они изготовили “андреевский интерферометр”, модифицированный таким образом, чтобы сверхпроводящий участок замкнутого контура выходил за его пределы для контакта с другим проводником (рис. 2).

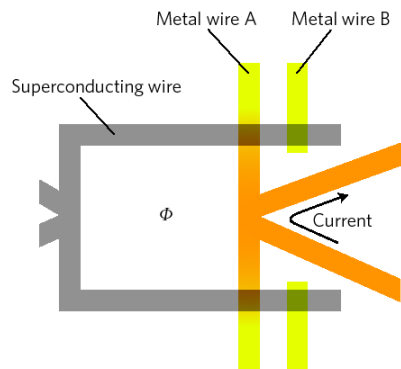


Рис.2. Схематическое изображение устройства, использованного в работе [1].

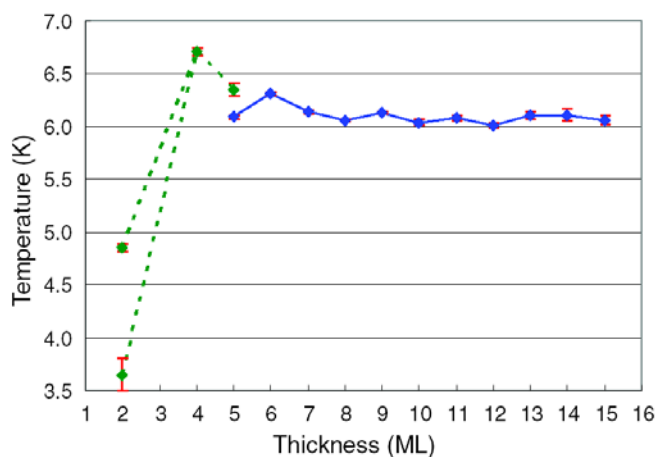
При изменении магнитного потока через площадь контура авторы наблюдали периодические осцилляции сопротивления как проводника А, входящего в состав контура, так и проводника В, расположенного за пределами контура, но контактирующего со сверхпроводящим участком последнего. Эти осцилляции происходили в фазе, что говорит о когерентном нелокальном взаимодействии проводников А и В посредством сверхпроводника. Экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетами, выполненными в рамках квазиклассического подхода (уравнения Узаделя).

1. P.Cadden-Zimansky et al., *Nature Phys.* 5, 393 (2009).

Сверхпроводимость у двумерного предела

Экспериментальные исследования “двумерной сверхпроводимости” ограничены (за редким исключением) системами, в которых параметр сверхпроводящего порядка Δ хоть и является двумерной функцией квазиимпульса, но электроны ведут себя скорее как трехмерные, а не двумерные объекты. Постоянное совершенствование технологии сделало возможным изготовление качественных монокристаллических пленок с толщиной d всего несколько монослоев (ML). Это позволило вплотную приблизиться к двумерному пределу и попутно изучить некоторые особенности сверхпроводимости ультратонких пленок. Так, например, в пленках Pb с $d \geq 5$ ML были обнаружены квантовые осцилляции $|\Delta|$ и критической температуры T_c как функций d [1]. При этом не было зафиксировано признаков подавления сверхпроводимости при уменьшении d : величина T_c лишь незначительно изменялась в окрестности 6 К. В работе [2] группа из University of Texas at Austin (США) пошла дальше и изготовила пленки Pb с $d = 4$ ML и $d = 2$ ML (пленки с $d = 3$ ML и $d = 1$ ML оказались термодинамически неустойчивыми). Оказалось, что даже при $d = 2$ ML сверхпроводимость сохраняется, хотя T_c довольно резко уменьшается – до 4.8 К или 3.6 К (см. рис.) –

в зависимости от типа кристаллической структуры: в пленках с более высокой T_c период решетки такой же, как в объемных образцах, тогда как в пленках с низкой T_c имеет место реконструкция структуры, обусловленная влиянием подложки. Различие T_c этих пленок связано, по-видимому, с различием их фононных спектров и, соответственно, констант электрон-фононного взаимодействия (опять же из-за разной структуры).



Зависимость T_c пленок Pb от их толщины d при $d \geq 5$ ML (данные работы [1]) и $d = 2$ и 4 ML (данные работы [2]). Разные T_c при $d = 2$ ML отвечают пленкам с разным типом структуры.

Л.Опенков

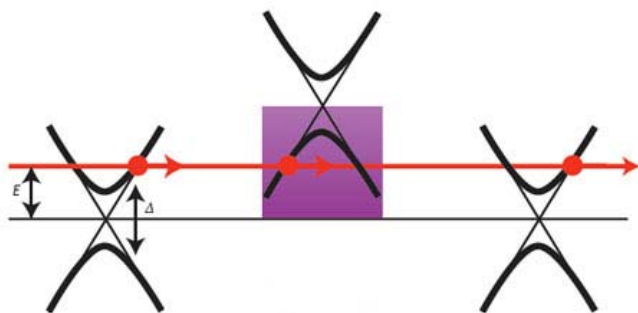
1. D.Eom et al., *Phys. Rev. Lett.* 96, 027005 (2006).
2. S.Qin et al., *Science* 324, 1314 (2009).

КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

Когда барьер – не помеха

Квантовая частица (в отличие от классической) способна пройти (протуннелировать) через потенциальный барьер даже в том случае, когда ее энергия меньше высоты барьера U . Согласно нерелятивистской квантовой механике, вероятность туннелирования экспоненциально уменьшается с ростом U . Восемьдесят лет тому назад Оскар Клейн, используя теорию Дирака, показал [1], что релятивистская частица должна свободно проникать через барьер, высота которого более чем в два раза превышает ее энергию покоя mc^2 (см. рис.). Но как это проверить в обычной лаборатории? Создать такие высоченные барьеры для электронов или других элементарных частиц с помощью электрических полей практически нереально. Голландские физики из Delft University of Technology наткнулись на аналог эффекта Клейна не в каких-то экзотических условиях, а проводя эксперименты с обычными углеродными нанотрубками. Их исходная цель заключалась в том, чтобы посредством электрического поля сформировать в нанотрубке квантовые точки и “молекулы” из двух квантовых точек, которые содержали бы всего один “лишний” электрон. Чтобы было возможно создать достаточно высокие для удержания этого электрона потенциальные барьеры, они выбрали нанотрубки с небольшой шириной

запрещенной зоны, несколько десятков мэВ. Варьируя высоту барьеров путем изменения потенциалов на соответствующих электродах, авторы [2], наряду с обычным туннелированием электрона между двумя квантовыми точками, наблюдали также и аномальное туннелирование, характеризующееся резким увеличением коэффициента прохождения электрона через барьер. Физика здесь примерно такая же, как и в эффекте Клейна для релятивистских частиц, только роль характерной энергии (которая должна быть меньше высоты барьера как минимум в два раза) переходит от огромной величины $2mc^2$ (разности энергий покоя электрона и позитрона) к небольшой ширине запрещенной зоны (разности энергий дна зоны проводимости и потолка валентной зоны). С фундаментальной точки зрения, полученные в [1] результаты весьма интересны и поучительны. А вот с практической... Свободное клейновское туннелирование через барьер само может оказаться барьером – для организации квантовых вычислений со спиновыми кубитами в системе квантовых точек.



Соотношение между энергией (вертикальная ось) и импульсом (горизонтальная ось) релятивистской частицы с массой m вне барьера (слева и справа) и в области барьера (в центре). Верхняя кривая соответствует частице, нижняя – античастице (например, электрону и позитрону). $\Delta = 2mc^2$.

1. O.Z.Klein, *Z.Physik* **53**, 157 (1929).

2. G.A.Steele et al., *Nature Nanotechn.* **4**, 363 (2009).

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОЭЛЕКТРОНИКА

Немерцающие нанокристаллы

Оптические характеристики наночастиц очень чувствительны к их размеру, что можно было бы использовать в лазерах, светодиодах и других оптоэлектронных устройствах. Однако фотолюминесценции нанокристаллов присущи сильные флуктуации интенсивности: даже при непрерывном фотовозбуждении люминесценция попеременно то исчезает, то вновь появляется. Этот эффект называют “мерцанием”. Хотя его механизм однозначно пока не установлен, обычно периодическое исчезновение люминесценции полупроводниковых наночастиц связывают с появлением на их поверхности избыточного электрического заряда. Это происходит (из-за “расслоения” возбужденных электрон-дырочных пар) и соответствующим резким увели-

чением безизлучательных (преимущественно оже) процессов рекомбинации (люминесценция восстанавливается, когда частица вновь становится нейтральной) [1]. В работе [2] сообщается об изготовлении “немерцающих” нанокристаллов GdZnSe/ZnSe типа “ядро в оболочке” (рис. 1). Отсутствие мерцания авторы [2] объясняют рекомбинацией трионов (заряженных экситонов) в “гладком” потенциале конфайнмента (рис. 2), обусловленном отсутствием резкой границы между ядром GdZnSe и оболочкой ZnSe (по-видимому, из-за постепенного уменьшения концентрации Gd по мере удаления от центра наночастицы).

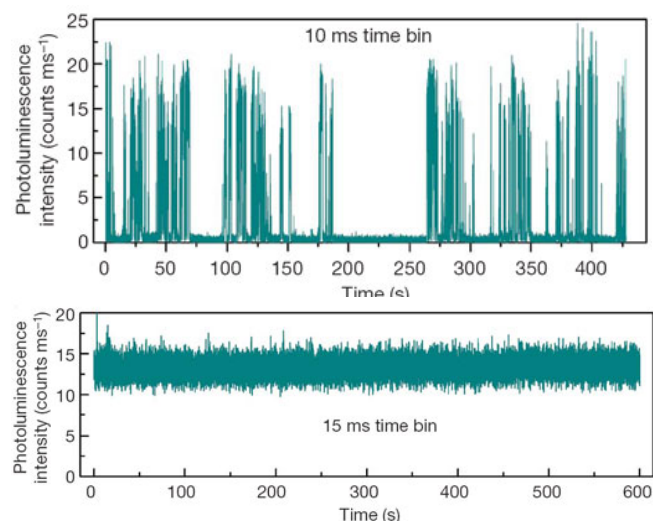


Рис.1. Спектры фотолюминесценции мерцающих (вверху) и немерцающих (внизу) нанокристаллов GdZnSe/ZnSe.

Эта же модель позволяет объяснить и наличие в спектрах фотолюминесценции нескольких эквидистантных пиков, что довольно необычно для нанокристаллов. Основная причина исчезновения мерцания заключается в резком (на порядок) подавлении интенсивности безизлучательных оже-процессов в “мягком” потенциале. Возможные направления применения немерцающих нанокристаллов – детекторы для регистрации биомолекул и лазеры с электронной накачкой. Но сначала необходимо усовершенствовать технологию их изготовления так, чтобы уменьшить ширину пиков фотолюминесценции.

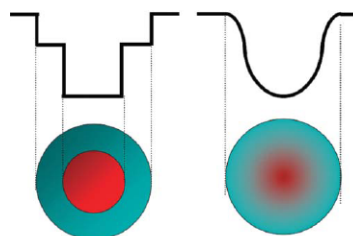


Рис.2. Потенциалы конфайнмента в мерцающих (слева) и немерцающих (справа) нанокристаллах.

1. A.L.Efros, M.Rosen, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1110 (1997).

2. X.Wang et al., *Nature* **459**, 686 (2009).

Трехслойный графен: полуметалл с регулируемым перекрытием зон

Подвижность носителей тока в графене на подложке составляет $\mu \approx 10^4$ см²/(В·с). В “свободном” графене она еще выше – $\mu \approx 2 \cdot 10^5$ см²/(В·с), но все-таки существенно меньше, чем в монокристаллах графита, где $\mu > 10^6$ см²/(В·с). Возникает вопрос: является ли подвижность монотонной функцией числа N графеновых слоев, и какими факторами она определяется? В работе [1] впервые систематически изучены электрические характеристики трехслойного графена. Образцы получали путем осаждения образующихся при микрораскалывании графита “чешуек” на подложку Si/SiO₂. Измерение их сопротивления в перпендикулярном внешнем электрическом поле E_{ext} показало, что трехслойный графен является полуметаллом: валентная зона и зона проводимости перекрываются. Величину перекрытия $\delta\epsilon$ можно изменять почти вдвое, просто меняя E_{ext} (рис. 1).

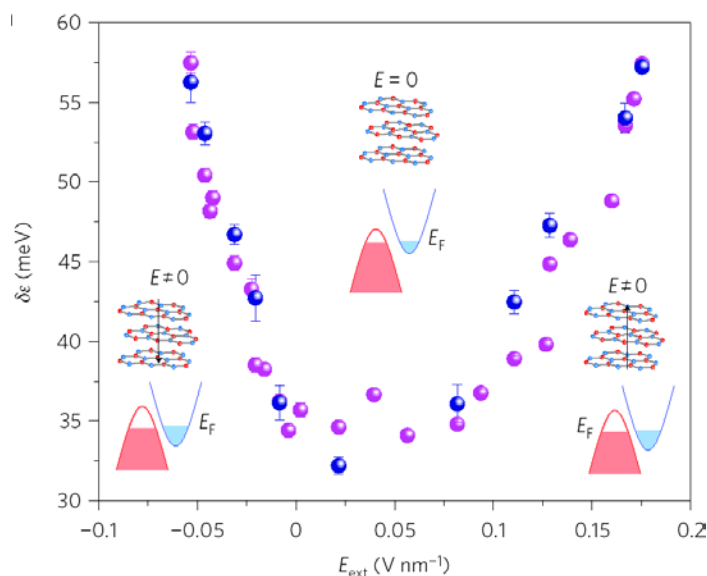


Рис.1. Перекрытие валентной зоны и зоны проводимости $\delta\epsilon$ в трехслойном графене как функция напряженности поперечного электрического поля E_{ext} . Величина $\delta\epsilon$ определена путем анализа температурной зависимости концентрации носителей (синие кружки) и зависимости сопротивления от E_{ext} (фиолетовые кружки).

В известных полуметаллах такой эффект прежде никогда не наблюдался. При $T = 4.2$ К подвижность носителей в трехслойном графене $\mu \approx 10^3$ см²/(В·с) оказалась примерно на порядок меньше, чем в однослойном, причем μ монотонно уменьшается с ростом числа слоев N от 1 до 3 (рис. 2). Отчасти это связано с увеличением эффективной массы m^* , которая равна 0, 0.037 m_0 и 0.052 m_0 при $N = 1, 2$ и 3, соответственно. Возможно есть и другие причины. А вообще, N -слойный графен при каждом данном N (по крайней мере для $N \leq 3$) представляет собой уникальный наноматериал со своими собственными, только ему присущими особенностями, в том числе что касается электронной структуры. И пока

не понятно, начиная с какой величины N можно ожидать начала изменения электрических характеристик многослойного графена в сторону их значений для $N \gg 1$.

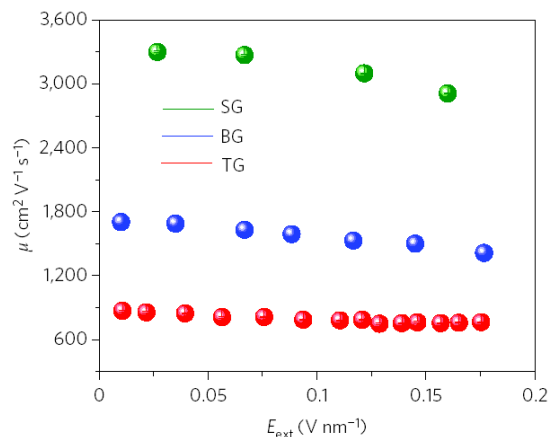


Рис.2. Зависимость подвижности μ однослойного (SG), двухслойного (BG) и трехслойного (TG) графена от E_{ext} .

Л.Опенков

1. M.F.Cracium et al., *Nature Nanotechn.* 4, 383 (2009).

ФУЛЛЕРЕНА И НАНОТРУБКИ

Углеродные нанотрубки и ядерные отходы

Нет сомнений, что углеродные наноматериалы, в особенности углеродные нанотрубки (УНТ), могут принести большую пользу в важном деле охраны окружающей среды. Уникальные сорбционные свойства позволяют использовать их для удаления таких вредных примесей как полициклические ароматические углеводороды, нафталин, диоксины, эффективно очищать воду от ионов фтора, тяжелых металлов (свинца, кадмия) и др. (см., например, публикации в ПерсТе [1]). Возможно, применение УНТ окажется полезным и для обработки, переработки и хранения ядерных отходов. Ученые из Institute of Transuranium Elements, Karlsruhe (Германия) и их коллеги из Турции и Италии решили привлечь внимание научных и научно-технических сообществ к этой теме [2].

Радиоактивные отходы (РАО) образуются на всех стадиях ядерно-топливного цикла (ЯТЦ), включая разработку урановых месторождений, обогащение, производство топлива, эксплуатацию реактора, переработку топлива и т.д. Они обычно подразделяются на отходы низкого, высокого и промежуточного уровней радиоактивности. Высокую радиоактивность имеют также отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) из ядерных реакторов и агрессивные жидкости, остающиеся после переработки такого топлива с целью извлечения плутония и урана.

Ядерно-топливный цикл схематично представлен на рис.1. Основные варианты – открытый ЯТЦ, в котором ОЯТ не перерабатывается, и замкнутый ЯТЦ, в котором предусмотрена переработка и вторичное использование топлива. Во всех случаях необходим комплекс технологических процессов, обеспечивающих обработку, кондиционирование,

транспортировку, хранение и захоронение РАО и ОЯТ.

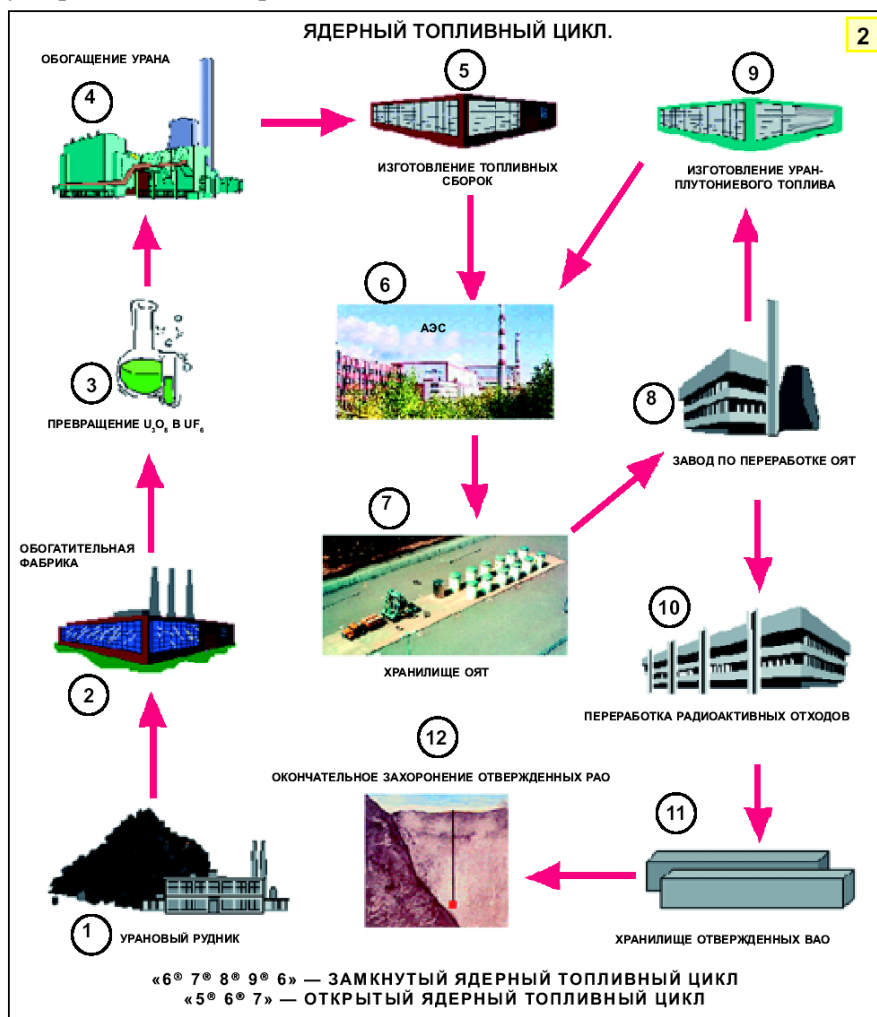


Рис.1. Основные варианты ядерно-топливного цикла [3].

Активированный уголь довольно широко используется в атомной промышленности. Например, фильтры из активированного угля применяются на Нововоронежской АЭС для обезвреживания радиоактивных газоаerosольных выбросов инертных газов (радионуклидов аргона, криптона, ксенона) и йода. Известны данные о сорбции урана из растворов. Селективность удаления может быть повышена путем пропитки сорбента трибутилфосфатом или триоктиламином. В принципе, УНТ должны быть намного эффективнее активированного угля. На их основе могут быть изготовлены композиты – компактные, механически прочные, с нужной геометрией. Вместо обычной пропитки может быть проведена функционализация, которая обеспечит высокую сорбционную емкость и селективность. Действительно, ученые из Forschungszentrum Dresden (Германия) недавно показали, что создание



поверхностных групп путем обработки нанотрубок кислотами увеличивает сорбцию ионов урана на порядок [4]. В других работах продемонстрирована эффективная (причем в некоторых случаях обратимая) сорбция многостенными УНТ ионов тяжелых металлов, Am, Th, Eu [5]. Авторы этих исследований считают, что УНТ перспективны для предварительного концентрирования и отверждения некоторых лантанидов и актинидов. Более того, обеспечив нужную функционализацию и подобрав матрицу для композита, можно создать сорбенты, которые будут обратимо сорбировать нужные ионы при высоком pH среды и десорбировать при низком. Количество циклов может быть неограниченным. Ещё одно преимущество УНТ заключается в том, что они могут заполняться различными веществами. Пожалуй, единственный недостаток – высокая стоимость, но постепенно, по мере расширения использования нанотрубок, она будет снижаться.

Конечно, необходимы серьезные исследования. Один из важных вопросов – как влияет радиоактивное излучение на углеродные нанотрубки. Известно, что при воздействии на пленки или порошки УНТ электронов или ионов высоких энергий наблюдаются разнообразные морфологические и

Перст, 2009, том 16, выпуск 11/12

структурные изменения. Кроме того, эффекты могут быть отдаленными, и их нелегко оценить в лабораторных экспериментах. Изучение влияния излучения важно и для другого потенциального использования композитов на базе нанотрубок и керамики – для временного хранения и захоронения отходов.

Таким образом, УНТ могут быть использованы в атомной промышленности как сорбенты (более эффективные, чем активированный уголь) и фильтры, также для инкапсулирования и отверждения отходов, для обработки жидких радиоактивных отходов, для ликвидации загрязнений окружающей среды, для связывания радиоактивных отходов с целью их захоронения, для добавления в материал-наполнитель хранилищ отходов (если есть угроза миграции радионуклидов) и, кроме того, в качестве электродов для электрохимической переработки ядерных отходов (в виде так называемой *bucket* *reaper*). Авторы [2] надеются, что их статья привлечет внимание всех заинтересованных лиц, стимулирует важную дискуссию и комментарии и позволит оценить эффективность и надежность предлагаемых вариантов использования УНТ. По их мнению, первоочередные предметы изучения:

- сорбционная емкость по отношению к продуктам деления и актинидам;
- влияние структуры нанотрубок (одно-, двух-, многостенные);
- возможность радиационных повреждений, влияние излучения на стабильность структуры;
- судьба и перемещение загрязненных УНТ после их применения для восстановления окружающей среды;
- отверждение (компактирование, создание композитов);
- пропитка/функционализация УНТ

Эти и другие исследования полнее раскроют возможности использования углеродных нанотрубок в атомной энергетике, что, по мнению ученых, поможет её развитию как альтернативного (по отношению к сжиганию топлив) способа получения электричества.

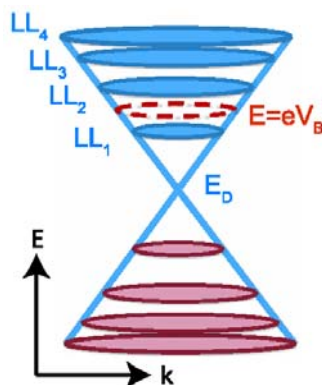
О.Алексеева

1. [ПерсТ:15 вып.15/16 с.5\(2008\); 14, вып.12/13, с.6 \(2007\); 9, вып.8, с.4 \(2002\).](#)
2. F.Belloni et al., *Environ. Sci. Technol.* **43**, 1250 (2009).
3. М.И.Солонин и др., *Наука и жизнь* №11, с.40 (2001).
4. A.Schierz, H.Zänker, *Environ. Pollution* **157**, 1088 (2009).
5. X.L.Tan et al., *Radiochim. Acta* **96**, 23 (2008).

Квантование Ландау в графене

Если металлический проводник поместить в магнитное поле, то электроны будут циркулировать по циклотронным орбитам, которые соответствуют квантованным уровням Ландау. В обычном металле и в двумерном электронном газе на границе раздела двух полупроводников эти уровни расположены эквидистантно, что является одним из следствий параболического закона дисперсии носителей заряда $E(p)=p^2/2m^*$ (а другими словами – следствием линейной зависимости скорости носителей $v=p/m^*$ от их квазиимпульса p). В графене закон дисперсии совершенно другой, как у фотонов: $E(p)=c^*p$, где скорость квазичастиц $c^* \approx 10^6$ м/с не зависит от p . Теория предсказывает, что это должно приводить к корневой зависимости энергии уровня Ландау E_n от номера уровня n . Таким образом, графен интересен не только как потенциальная основа наноэлектроники, но и с фундаментальной точки зрения – как материал, электронные характеристики которого принципиально отличаются от свойств металлов и полупроводников.

Экспериментально квантование Ландау в графене впервые наблюдалось методом сканирующей туннельной микроскопии образцов, выращенных на карбиде кремния [1]. При $T = 4.3$ К были зарегистрированы осцилляции туннельной магнитопроводимости, анализ которых позволил определить энергии уровней Ландау с точностью около 3 мэВ. Экспериментальные данные полностью согласуются с теорией, включая наличие в спектре так называемого “нулевого” уровня Ландау, энергия которого равна энергии дираковской точки, находящейся на стыке электронного и дырочного конусов в законе дисперсии (см. рис.). Величина E_0 не зависит от магнитного поля, тогда как $E_n \sim (|n|B)^{1/2}$, где $n>0$ для электронов и $n<0$ для дырок. При сканировании вдоль монослоя графена в работе [1] было обнаружено достаточно плавное изменение E_0 в пределах нескольких мэВ на длине ~ 100 нм, что авторы объясняют флуктуациями локального электростатического потенциала.



Схематическое изображение закона дисперсии $E(k)$ и уровней Ландау LL_n в графене. E_D – дираковская точка.

1. D.L.Miller et al., *Science* **324**, 924 (2009).

“Ножницы” для графена

Ни для кого не секрет, что сегодня графен – это один из самых популярных объектов исследования, в основном, благодаря своим уникальным свойствам и многообещающим перспективам прикладного использования. Однако одной из основных проблем остается массовое производство высококачественных образцов. Возможным решением поставленной задачи может стать реализация посредством синтеза графен-оксида (ГО). При окислении графит расщепляется на отдельные слои, которые и формируют ГО. Непосредственно графен можно в дальнейшем получить в результате термического расширения [1]. Интересно, что при окислении также наблюдается разделение графитовых структур на несколько частей. Для приложений нанoeлектроники было бы чрезвычайно полезно уметь “разрезать” графен на кусочки определенной формы и размера, поэтому понимание механизма такого дробления становится первостепенной задачей.

На основании расчетов из первых принципов была предложена модель, основанная на образовании цепочек из эпокси-групп, которые формируются в результате процесса окисления. Собственно эти эпокси-цепочки и провоцируют “излом” связей С–С (рис. 1а). Тем не менее, данный механизм до конца не объясняет, каким образом происходит разрыв графенового листа, ведь после “излома” графеновые половинки остаются связанными друг с другом атомами кислорода. Детальному исследованию данного вопроса посвящена работа [2]. Авторы из Китая и Швеции на основе *ab initio* расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT) с помощью популярного программного пакета VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) предложили свою теорию разрушения структуры графена под действием “кислородной атаки”. Предположив, что эпокси-цепочки уже сформированы на графеновом листе, они попытались оценить активность атомов углерода, связанных через кислород. В результате расчетов оказалось, что О-связанные углеродные атомы сильно подвержены дальнейшему окислению, поэтому образование эпокси-пары (рис. 1б) энергетически более выгодно, чем появление изолированной эпокси-группы на поверхности графена. Более того, формирование новых эпокси-пар по соседству с уже существующими возможно уже в процессе роста эпокси-цепочки. В ходе дальнейшего исследования авторы выяснили, что эпокси-пара играет роль своеобразного переходного состояния в более стабильную конфигурацию – карбонильную пару (рис. 1в).

Изначально энергетический барьер реакции трансформации относительно высок, но как только происходит первый переход эпокси-пара → карбонильная пара, барьер последующих переходов значительно понижается, и графеновый лист наконец-то рвется на две половинки. Предложенный меха-

низм подобен застёжке-молнии, однако, рассмотрев ситуацию возникновения карбонильных пар на краю образца (рис. 2а), авторы пришли к выводу, что при дальнейшем окислении маловероятно проникновение последующих пар “вглубь” графенового листа и его полный разрыв (рис. 2б). Так что полной аналогии с “молнией” все-таки не получается. Тем не менее, хотелось бы, чтобы предложенная в работе [2] красивая модель нашла свое применение в производстве такого удивительного материала как графен.

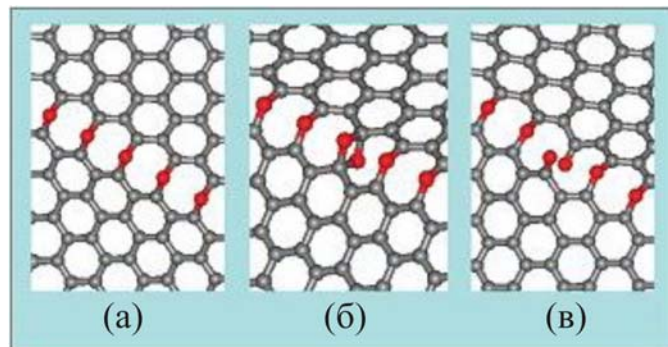


Рис. 1. Эпокси-цепочка на графене: а- эпокси-пара и б – карбонильная пара; в - карбонильная пара, образовавшаяся на эпокси-цепочке.

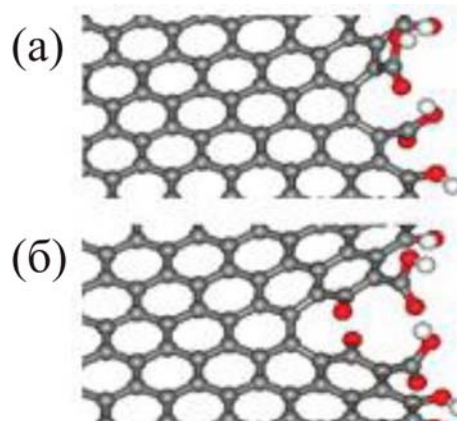


Рис. 2. Карбонильные пары на краю графенового листа (а) - и карбонильная пара, проникающая “вглубь” графенового листа – (б).

М.Маслов

1. M.J.McAllister et al., *Chem. Mater.* **19**, 4396 (2007).
2. Z.Li et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6320 (2009).

Атомная и электронная структура оксида графена

Наряду с чистыми графенами, объектом исследований являются оксиды графенов (ОГ), растворимость которых в воде и других растворителях облегчает процедуру нанесения тонких пленок или сетей, обладающих потенциалом применения в микроэлектронике. ОГ являются изоляторами, однако их электронные характеристики могут изменяться управляемым образом в результате изменения степени окисления графенов. Свойства ОГ определяются характером химической связи кислорода с атомами углерода (карбоксильная, гидроксиль-

ная или эпоксидная группа), составляющими гексагональную структуру. Детальное исследование этих свойств выполнено недавно в Cornell University (США) [1] с использованием атомного силового микроскопа (AFM), сканирующего просвечивающего электронного микроскопа (STEM) и спектрометра потерь энергии электронов (EELS). Для приготовления образцов ОГ использовали модифицированный метод Хаммера, позволяющий получать суспензию ОГ в дистиллированной воде. Образцы наносили на подложку SiO₂/Si и исследовали с помощью AFM. Полученные микроизображения содержат ОГ, состоящие из одного, двух и трех слоев. Наблюдения, выполненные с помощью STEM, показывают, что ОГ обладают шероховатой поверхностью со средней высотой неоднородности 0.6 нм и аморфной структурой, обусловленной большим количеством sp³ C-O связей. Измеренное относительное количество таких связей (40 %) указывает на величину отношения O:C = 1:5 в исследуемых образцах. При этом атомы кислорода случайным образом распределены по поверхности графена. Толщина одного слоя составляет, согласно измерениям, около 1.6 нм, а отношение толщин однослойного, двухслойного и трехслойного ОГ равно в среднем 1:1.6:2.2. Отличие этого отношения от интуитивно ожидаемого 1:2:3 указывает на плотную упаковку соседних слоев ОГ (рис. 1).

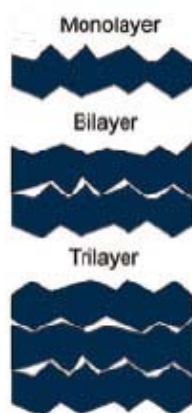


Рис. 1. Структура одно-, двух- и трехслойных ОГ, полученная на основе AFM наблюдений.

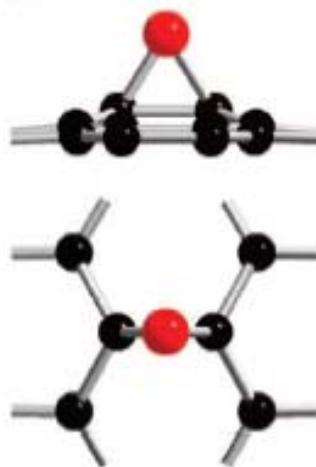


Рис. 2. Вычисленная на основе квантовохимических методов структура ОГ. Верхний рисунок – вид сбоку; нижний рисунок – вид сверху

Поскольку типичная длина C-O связи не превышает 0.3 нм, наблюдаемый размер шероховатости (0.6 нм) указывает на искажение плоской структуры графена в результате окисления. Обработка спектральных данных, полученных с помощью EELS, показывает, что лишь около 15% атомов углерода, входящих в состав исследованных пленок ОГ, характеризуются графитоподобным электронным со-

стоянием, в то время как состояние остальных 85% атомов соответствует аморфному углероду. Этот вывод подтверждается результатами измерений, полученных методом электронной дифракции. Обработка этих результатов и их сравнение с данными, полученными с использованием квантовохимических расчетов, показывает, что наиболее вероятной структурой C-O связи является та, что приведена на рис. 2.

А.Елецкий

1. K.A.Mkhoyan et al., *NanoLett.* **9**, 1058 (2009).

Суспензия графенов в органических растворителях

Открытые недавно графены, представляющие собой двумерные фрагменты гексагональной графитовой поверхности, обладают необычными физико-химическими характеристиками, к числу которых относятся аномально высокая теплопроводность (до 5000 Вт/м К), хорошая электропроводность (до 100000 См/м), прозрачность и высокие механические качества. Это заставляет относиться к графенам как к весьма перспективному объекту нанотехнологии, на основе которого могут быть получены материалы нового класса, обладающие выдающимися потребительскими свойствами. Один из наиболее перспективных способов получения материалов на основе графенов включает в себя процедуру химического восстановления оксида графена (ОГ), который, в свою очередь, получается в результате ультразвуковой обработки окисленного графита. Следующим естественным шагом на пути решения указанной задачи является получение однородной суспензии графенов в органическом растворителе, которая может быть далее использована для получения макроскопических материалов на основе графенов. Новый эффективный подход к получению таких суспензий разработан недавно в University of Texas at Austin (США) [1]. С этой целью сначала в результате ультразвуковой обработки в течение 1 ч получали водную суспензию ОГ с концентрацией 3 мг/мл. Для стабилизации этой суспензии к ней добавляли диметилформамид (ДМФ) до объемного соотношения ДМФ/H₂O = 9, что приводило к образованию стабильной светло-коричневой суспензии. Восстановление ОГ до графенов производили в результате перемешивания (12 ч 80°C), суспензии с моногидратом гидразина, добавляемого в отношении 1мкл/3 мг ОГ. В результате такой обработки получали суспензию черного цвета, содержащую чистые графены и небольшое количество частиц наноуглерода. Исследования, выполненные с помощью атомного силового и просвечивающего электронного микроскопов, показали, что практически все графены в суспензии – однослойные толщиной 0.7 – 0.8 нм. Аналогичным методом были получены суспензии графенов в таких растворителях, как N-метилпирролидон, диметилсульфоксид, этанол и ацетонитрил. В то же время использование

в этом качестве ацетона и тетрагидрофурана сопровождалось образованием после суток хранения видимых глазу наночастиц. Попытки восстановления ОГ до графенов в суспензиях указанных выше растворителей, производимые описанным выше методом с использованием моногидрата гидразина, не привели к образованию стабильной суспензии чистых графенов. Единственным пригодным для этой цели растворителем оказался ДМФ.

В результате фильтрации суспензии графенов в смеси ДМФ/Н₂О на мембранном фильтре с размером пор 0.2 мкм и последующего просушивания на воздухе была получена блестящая мягкая бумага черного цвета. Как показал рентгенодифракционный анализ, расстояние между слоями графенов в такой бумаге составляет 0.386 нм, что несколько превышает соответствующую величину для графита (0.335 нм). Электропроводность образцов такой бумаги $(1.69 \pm 0.02) \times 10^3$ См/м. В результате просушивания образцов при температуре 150 °С этот показатель возрос примерно на порядок, что указывает на более полное восстановление графенов в таких условиях. Тем самым, описанный метод получения материалов на основе графенов, восстановленных химическим способом, позволяет создавать образцы, обладающие аномально высокой электропроводностью.

А.Елецкий

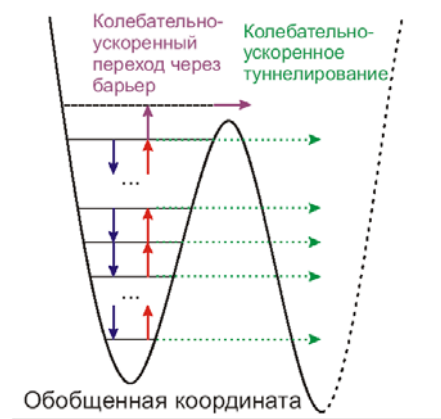
1. S.Park et al., *NanoLett.* **9**, 1593 (2009).

СПИНТРОНИКА

Манипулирование единичным атомом или молекулой: роль квантового туннелирования

При помощи иглы сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) можно перемещать по поверхности адсорбированный на ней одиночный атом или молекулу. Такая возможность, обнаруженная в начале 1990-х, привела к созданию методов манипулирования единичными атомами или молекулами, одномолекулярной химии и молекулярных моторов. Авторы статьи [1] обнаружили новый механизм такого манипулирования – колебательно-ускоренное туннелирование.

Одним из основных механизмов, ответственных за одноатомные перемещения при помощи СТМ, считается возбуждение колебательных уровней адсорбата неупругим электронным током и возникающий вследствие этого “перегрев” адсорбата. Адсорбат как бы “карабкается” вверх по лестнице колебательных состояний (см. рис.), и в результате увеличивается скорость его перехода через энергетический барьер, отделяющий одно локализованное состояние от другого или от свободного движения.



Авторы проанализировали два недавних эксперимента по перемещению иглой СТМ одиночных атомов кобальта на поверхности меди и по переключению водородной связи в адсорбированном димере воды. Оказалось, что для количественного описания перемещений единичного адсорбата необходимо учитывать и квантовое туннелирование атомов сквозь барьер (см. рис.). Такое колебательно-ускоренное туннелирование может дать много ценной информации об атомно-молекулярных туннельных процессах и привести к созданию новых способов манипулирования единичными атомами и молекулами, то есть нанотехнологий с предельной атомарной точностью.

1. S.G.Tikhodeev, H.Ueba, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 246101 (2009).

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, А.Елецкий, М.Маслов, Л.Опенков,

Компьютерный ввод, макет: И.Фурлетова

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