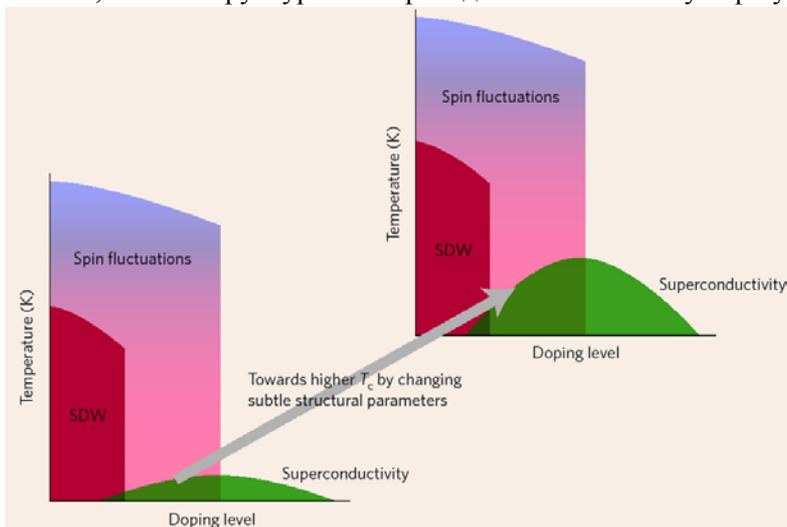


В этом выпуске:

## СВЕРХПРОВОДНИКИ

### *Высокотемпературная сверхпроводимость в FeSe*

Открытие весной 2008 года безмедного высокотемпературного сверхпроводника LaOFeAs ознаменовало начало “железного века в высокотемпературной сверхпроводимости”. Общим элементом структуры для этих сверхпроводников семейства пниктидов являются проводящие слои FeAs. Слои из других атомов стабилизируют кристаллическую решетку и являются источником носителей тока. Именно эти слои (разные для разных пниктидов) ответственны за ряд специфических эффектов, не имеющих отношения к сверхпроводимости, таких как фазовое расслоение и т.п. Они существенно осложняют картину и затрудняют интерпретацию экспериментальных данных. В идеале было бы желательно обойтись без них. В связи с этим внимание исследователей привлекли родственные пниктидам халькогениды железа FeX (X = S, Se, Te), в особенности селенид железа FeSe, тем более что уже имелись и теоретические указания на возможность сверхпроводимости в этих соединениях [1]. Оказалось, однако, что FeSe, не содержащий “лишних” слоев, имеет очень низкую  $T_c$  (около 8 К) [2], и поэтому были высказаны сомнения, что его можно рассматривать как базовое соединение для изучения сверхпроводимости пниктидов, где  $T_c$  достигает 55 К. Тем не менее в работе [3] группы из Германии, Польши, США и России (ИК РАН) показано, что FeSe является настоящим высокотемпературным сверхпроводником. Нужно только приложить к нему достаточно высокое давление  $P$ . Величина  $T_c$  быстро увеличивается с ростом  $P$  (по-видимому, из-за увеличения концентрации носителей в слоях FeSe) и достигает 37 К при  $P = 9$  ГПа. Для бинарных сверхпроводников – это почти рекорд. Интересно, что (в отличие от купратных ВТСП и соединений с тяжелыми фермионами) сверхпроводимость FeSe при дальнейшем увеличении  $P$  исчезает не из-за превышения оптимальной концентрации носителей, а из-за структурного перехода в гексагональную фазу.



Максимальную  $T_c$  пниктидов можно увеличить!

И далее ...

- 2 Спиновые волны и обменное взаимодействие в  $CaFe_2As_2$

## КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

- 2 Сверхпроводниковый квантовый процессор. Пока двухкубитный.

Экспериментальная проверка квантовой контекстуальности

## НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОЭЛЕКТРОНИКА

- 3 Диаман – новая углеродная наноструктура
- 4 Атомный силовой микроскоп измеряет заряд атомов

Быстрый синтез “благородных” наночастиц

## НАНОМАТЕРИАЛЫ

- 5 Наноматериалы для хранения водорода

## СПИНТРОНИКА

- 7 Спиновый полевой транзистор на мультиферроике

## ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

- 8 Усиление электрического поля массивом нанотрубок

- 9 Ацетилен ускоряет рост нанотрубок

Рост графенов на подложке Ir (111)

## 10 КОНФЕРЕНЦИИ И КОНКУРСЫ

Если бы этого перехода удалось каким-то образом избежать, то максимальная  $T_c$  была бы значительно выше (см. рис.).

Можно попробовать, например, поэкспериментировать с пленками FeSe на различных подложках. Другой интересный результат работы [3] – отсутствие в FeSe статического магнетизма при всех  $P$  (в большинстве недопированных пниктидов имеет место статический магнитный порядок, который сменяется сверхпроводимостью при допировании или увеличении  $P$ ), так что рост  $T_c$  под давлением не связан с подавлением конкурирующего магнитного порядка. Но это вовсе не означает, что магнетизм не имеет никакого отношения к сверхпроводимости FeSe. Данные ЯМР [4] свидетельствуют о наличии в сверхпроводящем состоянии FeSe спиновых флуктуаций, которые в, принципе, могут быть ответственны за куперовское спаривание.

*Л.Опенев*

1. *A.Subedi et al. Phys. Rev. B* **78**, 134514 (2008).
2. *F.C.Hsu et al., Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **105**, 14262 (2008).
3. *S.Medvedev et al., Nature Mater.* **8**, 630 (2009).
4. *T.Imai et al., Phys. Rev. Lett.* **102**, 177005 (2009).

### **Спиновые волны и обменное взаимодействие в $\text{CaFe}_2\text{As}_2$**

Как в купратных, так и в безмедных ВТСП сверхпроводимость возникает при дырочном или электронном допировании исходных антиферромагнитных соединений, что служит основанием для гипотезы о нефононном механизме спаривания за счет взаимодействия носителей с магнитными возбуждениями. Конкретные детали этого взаимодействия определяются микроскопической природой антиферромагнитного состояния. Если в купратах магнетизм обусловлен упорядочением локальных магнитных моментов и хорошо описывается моделью Гейзенберга, то данные об антиферромагнитном порядке в пниктидах остаются противоречивыми: одни эксперименты говорят о его локальном характере, тогда как другие свидетельствуют об определяющей роли коллективизированных электронов (как в металлическом хrome). В работе [1] (США, Великобритания, Китай) исследовано неупругое рассеяние нейтронов на монокристаллах  $\text{CaFe}_2\text{As}_2$  и показано, что, с одной стороны, дисперсия спиновых волн во всей зоне Бриллюэна этого “прародителя” сверхпроводящих пниктидов описывается моделью Гейзенберга (в которой учитываются обменные взаимодействия между ближайшими и следующими за ближайшими соседями), а с другой – очень сильное различие энергий взаимодействия вдоль направлений  $a$  и  $b$  слоев Fe-As-Fe нельзя объяснить, если считать все орбитали атомов Fe локализованными. Таким образом, магнетизм пниктидов не является ни чисто локальным, ни чисто кол-

лективизированным, а представляет собой какую-то сложную смесь того и другого.

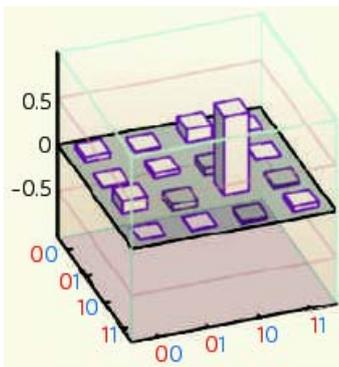
*I. J.Zhao et al., Nature Phys.* **5**, 555 (2009).

## **КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ**

### ***Сверхпроводниковый квантовый процессор.***

#### ***Пока двухкубитный.***

Для экспериментальной демонстрации принципиальной возможности осуществления простейших квантовых алгоритмов были использованы самые различные физические системы – органические молекулы, холодные ионы в магнитной ловушке, фотоны. Но ни одна из этих систем не удовлетворяет требованию “масштабируемости”: увеличение числа кубитов хотя бы до сотни представляется практически нереальным. В качестве возможной альтернативы рассматриваются сверхпроводниковые цепи с джозефсоновскими контактами. Однокубитные операции со сверхпроводниковыми кубитами уже были реализованы. Теперь настала очередь двухкубитных. В работе [1] успешно осуществлены двухкубитные варианты квантовых алгоритмов Дойча и Гровера (см. рис.), основанные на использовании запутанных квантовых состояний. Хотя характерное время декогерентизации сверхпроводниковых кубитов ( $\sim 1$  мкс) на несколько порядков меньше, чем у ионов в ловушке, но зато и операции с ними можно осуществлять гораздо быстрее (в работе [1] для достижения конечного результата потребовалось около десяти операций). И пусть пока в “квантовом процессоре” всего два кубита. Их число можно многократно увеличить путем механического наращивания количества сверхпроводящих контуров с использованием хорошо разработанной технологии. Одно смущает – сверхнизкие рабочие температуры ( $\sim 1$  мК). Но за все в этой жизни приходится платить...



Томография двухкубитного состояния, формирующегося в результате осуществления алгоритма поиска Гровера.  $|10\rangle$  – искомое базисное состояние. Вероятность правильного ответа 85%.

*I. L. DiCarlo et al., Nature* **460**, 240 (2009).

### ***Экспериментальная проверка квантовой контекстуальности***

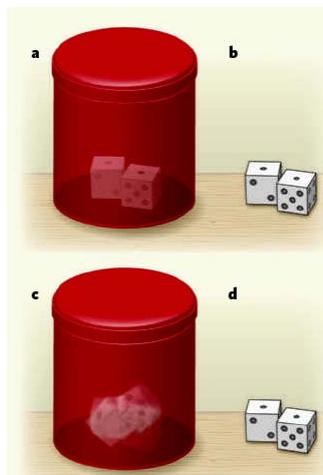
Попытки примирить необычные законы квантовой механики с классическими представлениями об окружающем нас мире привели в свое время к появлению “теорий скрытых переменных”. Их суть заключается в предположении о наличии у квантовой системы гипотетических параметров, однозначно

*Перст, 2009, том 16, выпуск 15/16*

определяющих результат того или иного измерения (который нам только кажется случайным). Согласно этим теориям, измеряемые величины predetermined заранее. Более того, если имеются две совместные (отвечающие коммутирующим операторам) величины, то результат их измерения не зависит от деталей (контекста) измерительной процедуры (в частности, от того, какая из этих величин измеряется первой). Это свойство системы называют неконтекстуальностью. Оно является чисто классическим (рис. 1a,b). Квантовые же системы, согласно общепринятой теории, контекстуальны (рис. 1 c,d). Для проверки квантовой контекстуальности австрийские и испанские физики последовательно измеряли различные спиновые состояния пары ионов, захваченных в магнитной ловушке [1]. Тонкость состояла в том, что эти измерения были “неразрушающими” – сохраняющими суперпозиционное состояние до той степени, чтобы любое последующее измерение совместной величины оставалось квантовым (в том смысле, что давало бы случайный результат). Было показано, что вытекающее из теории скрытых параметров неравенство Кочена-Спекера (аналог неравенства Белла для запутанных состояний) не выполняется с большим запасом, далеко выходящим за пределы экспериментальных погрешностей. Чуда, увы (или к счастью?), опять не произошло. Что, впрочем, и ожидалось...

Рис. 1. (a,b) - Классические (неконтекстуальные) кубики. Если пару игральных кубиков потрясти в закрытой коробке, то в принципе, результат определен сразу после того, как мы поставили коробку на стол: он не зависит от того, посмотрим ли мы на кубики поочередно или одновременно, сегодня или завтра.

(c,d) - Квантовые (контекстуальные) кубики. Результат их “бросания” заранее неизвестен. Он зависит от того, как мы “посмотрим” на эти кубики, то есть – от процедуры (контекста) измерения.



1. G.Kirchmair et al., Nature 460, 494 (2009).

## НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОЭЛЕКТРОНИКА

### Диаман – новая углеродная наноструктура

В последние годы большое внимание уделяется исследованиям наноструктур на основе графена – монослоя атомов углерода. В частности, представляют интерес попытки “химической модификации” графена различными элементами с целью получить новые наноуглеродные материалы для использования в электронике, материаловедении и др. Примером таких материалов является графан [1], синтези-

ПерсТ, 2009, том 16, выпуск 15/16

рованный [2] буквально в течение года после его теоретического предсказания [3]. Графан СН представляет собой графен, в котором к каждому атому углерода с одной или другой стороны от исходного монослоя “прикреплен” один атом водорода (рис. 1). Графан, в отличие от хорошо проводящего графена, является диэлектриком с большой шириной запрещенной зоны  $E_g \approx 5$  эВ.

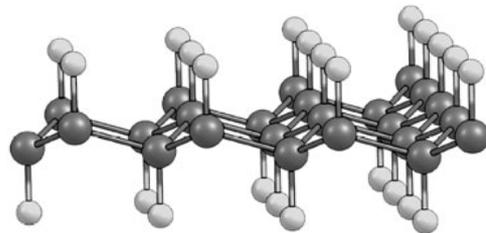


Рис. 1. Графан

Российские физики из Института биохимической физики РАН (Москва) и Сибирского федерального университета (Красноярск) пошли дальше. В работе [4] они предсказали еще одну углеродную наноструктуру – диаман  $C_2H$  – двухслойный графен с адсорбированными на его внешней поверхности (с обеих сторон) атомами водорода, то есть некий гибрид графана и биграфена (рис. 2).

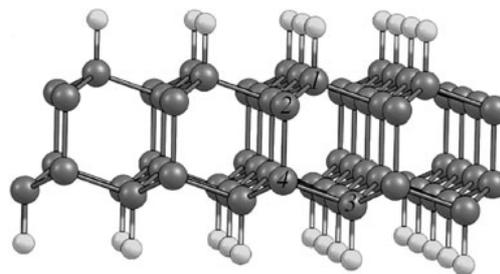


Рис. 2. Диаман

Расположение атомов углерода в диамане такое же, как в алмазе, поэтому его можно рассматривать как алмазоподобный нанослой. Расчеты показали, что диаман гораздо устойчивее графана: энергия его образования в  $\approx 6$  раз больше. Диаман, как и графан, является диэлектриком: величина  $E_g$  у него всего лишь на 0.3 эВ меньше, чем у графана. Сходное электронное строение имеет и изомер диаман-II (рис. 3).

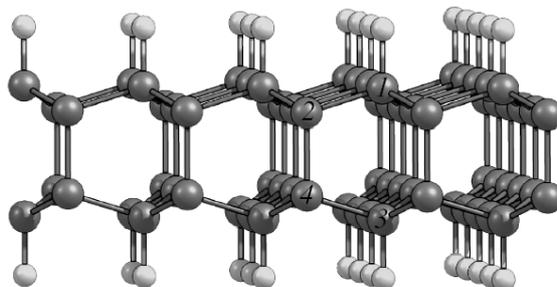


Рис. 3. Диаман-II

Из результатов моделирования продавливания диамановой мембраны иглой атомного силового микроскопа следует, что коэффициент жесткости у диамана гораздо больше, чем у графана, и тем бо-

лее графена, но при этом алмаз более хрупок (разрушается при меньшей приложенной нагрузке). В [4] подмечена интересная особенность алмаза и графена – отсутствие в их кристаллических структурах центра инверсии, что должно приводить к пьезоэлектрическому эффекту, который можно использовать, например, в электромеханических нанорезисторах. Авторы [4] считают, что алмаз может образовываться при помещении биграфена в разрядную водородную плазму. Будем надеяться, что его экспериментальное обнаружение не заставит себя долго ждать.

*Л. Опенов*

1. [Перст 16, вып. 4, с. 8 \(2009\).](#)
2. *D.C.Elias et al., Science 324, 236 (2009).*
3. *J.O.Sofa et al., Phys. Rev. B 75, 153401 (2007).*
4. *Л.А.Чернозатонский и др., Письма в ЖЭТФ 90, 144 (2009).*

### **Атомный силовой микроскоп измеряет заряд атомов**

Еще в 1990 г, вскоре после изобретения атомного силового микроскопа (АСМ), было показано, что АСМ можно использовать для переноса электрического заряда с иглы микроскопа на подложку и для определения величины этого заряда. Однако до сих пор никому не удавалось с помощью АСМ измерять заряд отдельных атомов. А такая информация могла бы очень пригодиться, например, при конструировании нанoeлектронных устройств. Пробел восполнила группа исследователей из IBM Research (Швейцария), Utrecht Univ. (Нидерланды) и Univ. of Regensburg (Германия) [1], которая разработала методику добавления (и последующего извлечения) одного за другим нескольких электронов к атомам Ag и Au, осажденным на покрытую тонкой пленкой NaCl подложку из монокристаллической меди. Это было достигнуто путем подачи соответствующих импульсов напряжения на иглу АСМ. Для определения заряда атомов в [1] измеряли локальную контактную разность потенциалов, что позволило различить нейтральные, положительно и отрицательно заряженные атомы. Контроль распределения электрического заряда на атомном уровне может быть использован, в том числе, чтобы инициировать локальные поверхностные химические реакции для нанотехнологических целей.

*1. L.Gross et al., Science 324, 1428 (2009).*

### **Быстрый синтез “благородных” наночастиц**

С незапамятных времен изделия из благородных металлов высоко ценились. Элегантность и безупречный внешний вид золота, серебра и платины (отчасти благодаря которым они и получили свое название, наряду с металлами платиновой группы: иридием, осмием, палладием, родием и рутением) не перестают вызывать восхищение и сейчас. И пусть ювелирные украшения все так же в моде, однако, в наш век высоких технологий без благород-

ных металлов уже не обойтись в таких отраслях как электроника, машиностроение и медицина. Они используются в качестве катализаторов при синтезе различных соединений и проведении химических реакций. По преданию, на Кавказе для добычи золота использовались особым образом приготовленные овечьи шкуры. Их помещали в богатые золотосодержащие воды, и песчинки золота застревали в шерсти. Шкура собирала так много драгоценного металла, что воспринималась как золотая (золотое руно). Однако если необходимо получить “песчинки” с характерным размером порядка нанометра, то простой овечьей шкурой уже не обойтись. Японских исследователей, вдохновленных каталитическими способностями платины, заинтересовал синтез “благородных” наночастиц, причем особое внимание уделялось их форме и размерам. Дело в том, что данные параметры играют в катализе ключевую роль. Например, известно зависимость каталитической активности платиновых наночастиц от их формы в реакции между гексоциано-ферратом(III) и ионами тиосульфата. Некоторые попытки синтеза платиновых наноструктур, а именно наносфер, нанопроводов или мезопористых структур предпринимались и даже успешно. Однако, по мнению авторов работы [1], получению платиновых соединений “нового типа” – дендритных платиновых наночастиц (ДПН) определенной формы уделено недостаточно внимания, а все имеющиеся на сегодняшний день способы сложны и недостаточно эффективны. Роль ДПН в технологических процессах очень важна. Обладая значительной удельной площадью поверхности, они помогут не только существенно снизить количество используемой в качестве катализатора платины, но и повысить её каталитическую активность. Разработке быстрого, надежного способа синтеза и контроля ДПН и посвящена работа [1].

Авторы предлагают “одношаговую” методику синтеза ДПН восстановлением платинового комплекса аскорбиновой кислотой без использования органических растворителей при помощи плуроника F127, представляющего собой блоксополимер полиоксиэтилена (PEO) и полиоксипропилена (PPO) - PEO<sub>100</sub>PPO<sub>65</sub>PEO<sub>100</sub>. Молекулы плуроника F127 выступают здесь не только в качестве стабилизатора, но и структурообразователя. Для приготовления ДПН в небольшой химический стакан с водным раствором K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, содержащим плуроник F127, быстро добавляли аскорбиновую кислоту. После чего уже смешанный раствор помещали в обычную ультразвуковую ванну на 10 минут (рабочая частота 50 кГц). По мере протекания реакции осаждения платины цвет раствора постепенно менялся от прозрачного светло-коричневатого/желтого до коричневого и, наконец, становился совершенно непрозрачным черным. В результате платиновый комплекс полностью восстанавливался. Форму и размеры полученных ДПН исследовали с помощью

*Перст, 2009, том 16, выпуск 15/16*

просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 1). Выход ДПН оказался необычно высоким – почти 100%. Размер синтезированных ДПН варьировали от 13 до 23 нм (средний диаметр 17.4 нм). При исследовании их структуры с помощью ПЭМ в режиме HAADF (high-angle annular dark field) отчетливо видно, что каждая ветвь ДПН оканчивается небольшим “острием” 3–3.5 нм. Число ветвей у каждой ДПН отличается от частицы к частице и варьируется от нескольких единиц до нескольких десятков. Изображение изолированной ДПН, полученное с помощью ПЭМ высокого разрешения, лишней раз доказывает дендритную природу платиновой наночастицы (рис. 2). Авторы отмечают, что синтезированные платиновые наночастицы обладают наибольшей удельной площадью поверхности из известных платиновых материалов – 56 м<sup>2</sup>/г (до этого “рекордом” были 53 м<sup>2</sup>/г). Более того, у ДПН оказалась неплохая термическая стабильность, их форма остается практически неизменной даже после двухчасового отжига при 250°C.

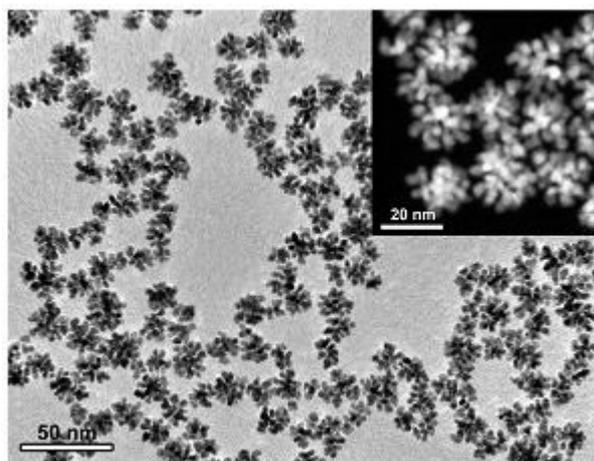


Рис. 1. Светлопольное изображение ДПН, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На вставке: темнопольное изображение ДПН, полученное с помощью ПЭМ в режиме HAADF.

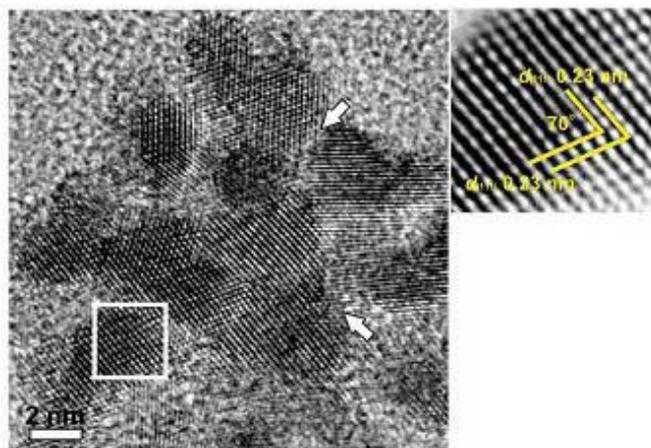


Рис. 2. Изображение изолированной ДПН, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Область, ограниченная белым квадратом, показана справа. Границы домена обозначены стрелками.

В итоге можно сказать, что авторам удалось решить поставленную задачу синтеза. Предложенный ими метод уникален и чрезвычайно прост. Дальнейшее развитие данной методики не только откроет уникальные пути синтеза новых наноструктур, но и свяжет два перспективных направления: блоксополимеры и дизайн дендритных металлических наноматериалов.

*М.Маслов*

*1. L.Wang, Y.Yamauchi, J. Am. Chem. Soc. 131, 9152 (2009).*

## НАНОМАТЕРИАЛЫ

### *Наноматериалы для хранения водорода*

При обсуждении перспектив использования наноматериалов для хранения водорода чаще всего имеют в виду углеродные сорбенты – нанотрубки, нановолокна, фуллерены, графен. Действительно, интерес к этим объектам не угасает. И экспериментаторы, и теоретики постоянно предлагают новые системы на их основе (см., например, *ПерсТ* [1]). Довольно хорошие характеристики могут быть получены даже для активированного угля – если, как утверждают американские исследователи [2], поры будут “правильными” – шириной 0.7 нм. Сорбент с такими nanopорами они получили с помощью контролируемого пиролиза сельскохозяйственных отходов – размолотых кочерыжек кукурузы. Удельная поверхность нового материала составила 3100 м<sup>2</sup>/г, пористость 77%, а обратимая сорбция водорода достигла 10 масс.% при 90 атм и 83К и 2 масс.% при 90 атм и 303К.

Однако для создания эффективных систем хранения представляют интерес не только углеродные сорбенты, но и другие наноструктурные и наноразмерные материалы. Их основные типы рассмотрены в обзоре [3]. В первую очередь это “нанокатализаторы”, например нано-Ni. Его добавление в комплексные гидриды (например, NaAlH<sub>4</sub>) позволяет улучшить кинетику реакции при невысоких температурах (комплексные гидриды по сорбционной емкости удовлетворяют требованиям систем хранения H<sub>2</sub>, но скорости реакций поглощения и десорбции – низкие). Другой объект исследований – нанокристаллические гидриды, чаще всего MgH<sub>2</sub>. Теоретически MgH<sub>2</sub> может “хранить” ~ 7.6 масс.% H<sub>2</sub>. Однако его применение на практике ограничено из-за того, что реакции гидрирования-дегидрирования протекают медленно, и требуются довольно высокие температуры. Для улучшения кинетики в разных работах предлагается: добавление наночастиц Fe, Co, Ni; добавление смеси наночастиц Fe и Ti с несколькими молекулярными процентами углеродных нанотрубок; механическое измельчение гидрида до наноразмеров (как правило, в шаровой мельнице). Но, вероятно, наиболее эффективно использование нанокристаллического MgH<sub>2</sub> с добавками наночастиц катализатора. По данным [3]

измельчение  $MgH_2$  снижает температуру десорбции с  $415^\circ C$  до  $340^\circ C$ , а дополнительное введение нанокатализатора – еще почти на  $100^\circ C$ , то есть до  $245^\circ C$ ! На рис.1 приведена схема добавления и распределения нанокатализатора в нано- $MgH_2$  и соответствующие энергии активации сорбции водорода.

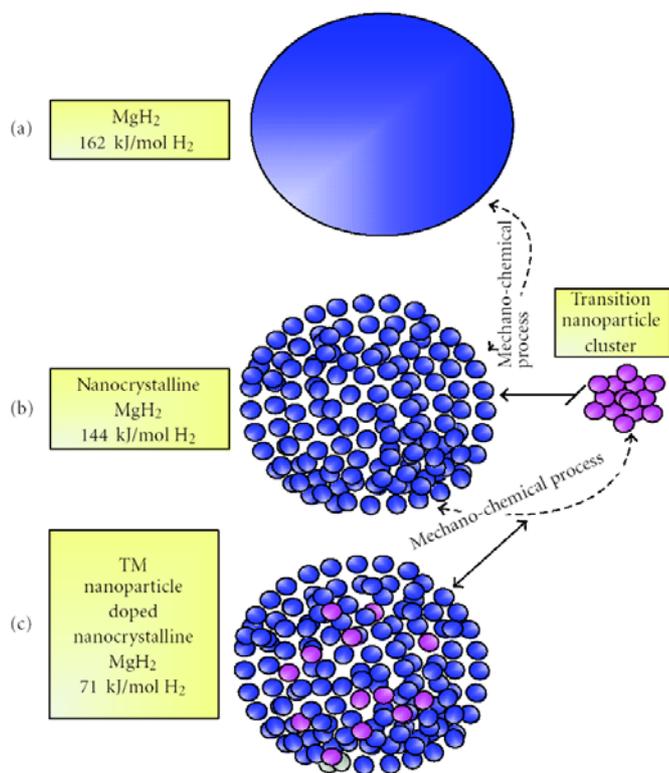


Рис.1. Схема получения нано- $MgH_2$  с наночастицами катализатора (переходного металла).

Изучается также сорбция водорода в полианилиновых наносферах. Содержание  $H_2$  доходит до 4 масс.%, но результаты пока не воспроизводятся.

Авторы из США [4] поддерживают тех, кто считает наиболее перспективными материалами для хранения водорода наногидриды. Однако они считают, что измельчение в шаровой мельнице не позволяет в должной мере контролировать состав и микроструктуру, и в качестве альтернативы предлагают свободные наноструктурированные (“нанозернистые”)  $Mg-Ni$  пленки. Для синтеза таких пленок исследователи используют импульсный лазер - по их мнению, на пленки, получаемые магнетронным распылением, велико влияние подложки. Поперечное сечение типичной пленки показано на рис.2.

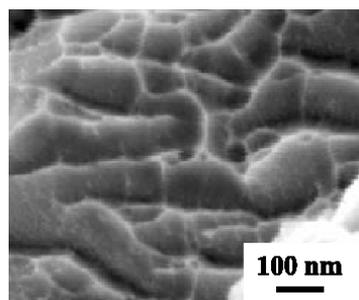


Рис.2. SEM изображение поперечного сечения свободной пленки  $Mg_2Ni_{0.4}$ .

Толщина самой пленки 1.6 микрон, а сверху и снизу нанесены слои Pd (3 и 17 нм, соответственно). Pd является катализатором и снижает температуру гидрирования; кроме того, такие пленки легко отделяются от Si-подложки. Эти нанозернистые пленки поглощают  $\sim 1.75 H/Mg$  при  $296^\circ C$ , что близко к теоретическому максимуму  $2H/Mg$  для  $MgH_2$  или  $Mg_2NiH_2$ . После 5 циклов сорбции-десорбции при  $296^\circ C$ , 3 циклов при  $232^\circ C$  и 3 циклов при  $180^\circ C$  нанозернистые пленки частично кристаллизовались, но остались нанокристаллическими. Использование импульсного лазера и последующего отжига позволяет получать пленки с контролируемой структурой – от плотной кристаллической до пористой нанозернистой.

А совсем недавно большое оживление вызвал доклад исследователей из Univ. of Delaware (США) [5]. Лучший материал для хранения водорода - куриные перья! Более точно - карбонизованные волокна куриных перьев.

Куриные перья идут, в основном, в отходы при производстве мяса – миллионы тонн ежегодно. А ведь они обладают замечательными свойствами. Структура куриного пера показана на рис.3. От центрального стержня отходят так называемые бородки (а от них, в свою очередь, бородочки). Состав – белок кератин, образующий прочные полые микроволокна. Бородки в сечении имеют уникальную сотовую структуру (рис.3в), которая обеспечивает теплоизоляционные свойства, легкость, прочность.

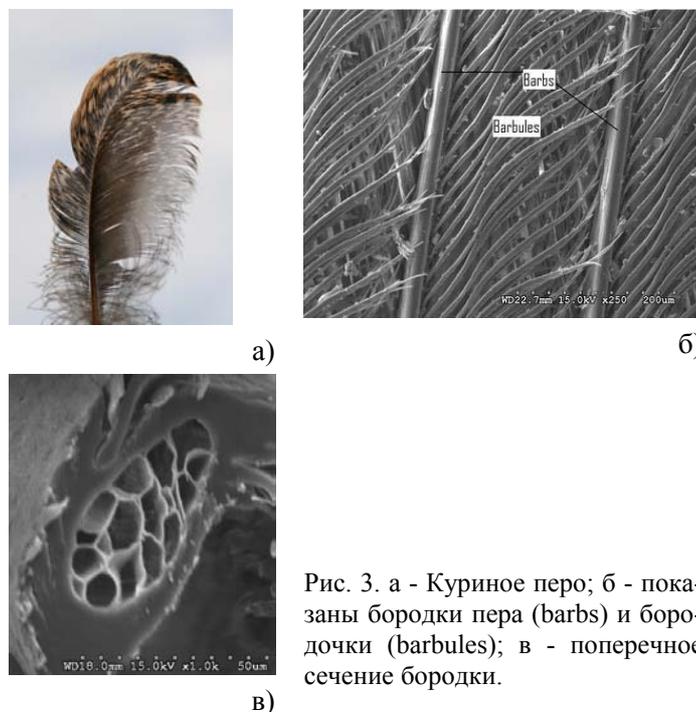


Рис. 3. а - Куриное перо; б - показаны бородки пера (barbs) и бородочки (barbules); в - поперечное сечение бородки.

Еще в начале 50-х гг. прошлого века кристаллическая структура, прочностные и др. свойства куриных перьев серьезно изучали в США по инициативе вооруженных сил для применения в качестве наполнителей. И сейчас куриные перья предлагают использовать для получения специальной одежды,

различных композитов и даже (после определенной обработки) для сорбции тяжелых металлов [6,7]. Карбонизация перьев (нагрев в определенных условиях, например, в атмосфере азота) приводит к формированию полых углеродных микротрубочек с нанопористыми стенками. Синтезировав такой материал, авторы [5] решили проверить, нельзя ли использовать его как сорбент водорода. В своем докладе они утверждают, что сорбционная емкость полученных ими углеродных волокон оказалась выше, чем у нанотрубок или гидридов металлов. А стоимость бака с “куриными перьями” добавляет к стоимости автомобиля всего \$200, т.е. на порядки меньше, чем стоимость бака с гидридами и, тем более, с нанотрубками. К сожалению, научная информация о результатах исследований [5] очень ограничена. Всё же можно оценить, что величина сорбционной емкости составляет около 2 вес.% и, скорее всего, речь идёт о сорбции при низких температурах (вероятно, при 77К). Конечно, это не слишком много, но надо учесть дешевизну материала, малый удельный вес и возможность улучшения его свойств, например, путем оптимизации условий карбонизации. Вполне вероятно, что новому нанопористому материалу найдут и другие применения. Ведь как гласит народная мудрость: “Красна птица перьем, а человек уменьем”!

О.Алексеева

1. [ПерсТ 15, вып. 20, с.3 \(2008\).](#)
2. J.Burruss et al., *Nanotechnology* **20**, 204026 (2009).
3. M.U.Niemann et al., *J. Nanomaterials* **2008**, 950967 (2008).
4. M.Rogers et al., *Appl. Phys. A* **96**, 349 (2009).
5. E.Şenöz, R.P.Wool, *13th Annual Green Chemistry and Engineering Conf.*, June 23-25, 2009, College Park, Maryland, USA; [http://acs.confex.com/recording/acs/green09/pdf/free/4db77adf5df9fff0d3caf5cafe28f496/paper69389\\_5.pdf](http://acs.confex.com/recording/acs/green09/pdf/free/4db77adf5df9fff0d3caf5cafe28f496/paper69389_5.pdf)
6. N.Reddy et al., *J. Polym. Environ.* **15**, 81(2007).
7. P.Sun et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 6882 (2009).

## СПИНТРОНИКА

### Спиновый полевой транзистор на мультиферроике

В работе ученых из Univ. Halle-Wittenberg (Германия) [1] предлагается новая разновидность спинового полевого транзистора, в котором роль затвора выполнял бы слой из мультиферроика со спиральным магнитным упорядочением.

Идея спинового полевого транзистора была выдвинута еще в 1990 г. в статье, которая называлась “Электронный аналог электрооптического модулятора” [2]. В самом названии заключена идея прибора: вместо поляризованного света в нем предполагалось использовать поляризованные по спине электроны, роль поляризатора и анализатора вы-

полняли бы магнитные контакты, а электрооптическую среду предлагалось заменить полупроводником с узкой запрещенной зоной, в котором величина спин-орбитального взаимодействия зависела бы от приложенного к нему электрического напряжения. При инжекции из ферромагнитного электрода в полупроводник попадают поляризованные по спине электроны, магнитные моменты которых начинают прецессировать в поле спин-орбитального взаимодействия. В результате прецессии спинов при подходе ко второму ферромагнитному контакту, играющему роль анализатора, поляризация электронов уже отличается от первоначальной. Таким образом, удалось бы изменять силу тока, проходящего через прибор, подавая электрическое напряжение на затвор, т.е. реализовать спиновый полевой транзистор. Препятствует созданию таких устройств довольно сильное рассеяние электронов, что приводит к случайному характеру прецессии и расфазировке спинов, так что прибор может работать только в баллистическом режиме пролета электронов через полупроводник.

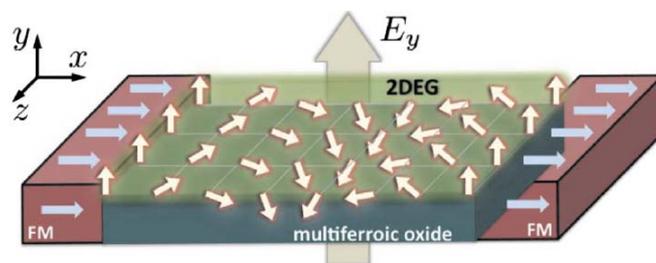


Рис. 1. Спиновый полевой транзистор: роль стока и истока выполняют магнитные электроды, роль затвора – оксидный мультиферроик со спиральным магнитным упорядочением. Направление вращения спинов в магнитной спирали зависит от приложенного к мультиферроику электрического напряжения. 2 DEG – двумерный электронный газ.

Использование двумерного электронного газа, образующегося на поверхности оксидного диэлектрика, позволяет спиновому полевому транзистору работать не только в баллистическом режиме. То обстоятельство, что диэлектрик обладает свойствами мультиферроика, дает возможность управлять его магнитной структурой с помощью электрического поля. В качестве такой магнитоэлектрической среды предполагается использовать спиральный мультиферроик, например TbMnO<sub>3</sub>, в котором направление электрической поляризации напрямую связано с направлением поворота спинов в магнитной спирали циклоидального типа (см., например, *ПерсТ* [3,4]). Переключение электрической поляризации мультиферроика под действием приложенного к затвору напряжения означает изменение хиральности циклоиды и, как следствие, изменение состояния спиновой поляризации прецессирующих в магнитном поле циклоиды магнитных моментов электронов.

Наиболее очевидный изъян данной идеи – низкие температуры магнитного упорядочения спиральных мультиферроиков типа  $\text{RMnO}_3$ . Существует, правда, и высокотемпературный мультиферроик  $\text{ViFeO}_3$ , но электрическое поле, требуемое для переключения спонтанной поляризации в феррите висмута ( $100\text{кВ/см}$ ) в сотни раз превосходит таковое в манганитах. Таким образом, попытки практической реализации этого вида устройств упираются пока в небогатый выбор спиральных мультиферроиков, которые сохраняют свои свойства при комнатных температурах.

А.Пятаков

1. Ch.Jia, J.Berakdar, *Appl.Phys.Lett.* **95**, 012105 (2009).
2. S.Datta, B.Das, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 665 (1990).
3. [ПерсТ 16, вып. 9, с. 4 \(2009\).](#)
5. [ПерсТ 15, вып. 18, с. 4 \(2008\).](#)

## ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

### Усиление электрического поля массивом нанотрубок

Одна из основных отличительных особенностей углеродной нанотрубки (УНТ) связана с ее высоким аспектным отношением  $\alpha$  (отношение длины к диаметру). Благодаря этой особенности нанотрубка способна усиливать электрическое поле, так что величина напряженности электрического поля  $F$  вблизи края УНТ примерно в  $\alpha$  раз превышает среднюю величину этого параметра  $F_0$ , определяемую как отношение приложенного напряжения к размеру межэлектродного промежутка. Указанное свойство УНТ лежит в основе их использования в качестве источников электронной эмиссии в вакуумных холодных полевых катодах. В подобных приборах благодаря использованию эмиттеров на основе УНТ достаточно высокая плотность тока эмиссии достигается при относительно небольших величинах приложенного напряжения, что позволяет существенно снизить весогабаритные характеристики таких устройств, как мониторы компьютеров, рентгеновские трубки, усилители СВЧ-излучения и т.п. Естественный путь повышения плотности тока эмиссии в катодах на основе УНТ связан с увеличением поверхностной плотности расположения нанотрубок на подложке. Однако при малых расстояниях между нанотрубками, сравнимых с их высотой, возникают эффекты экранирования, в силу которых коэффициент усиления отдельной нанотрубки зависит не только от ее аспектного отношения, но также от среднего расстояния между индивидуальными эмиттерами. По мере уменьшения расстояния между нанотрубками коэффициент усиления падает, и, поскольку ток эмиссии является резко возрастающей функцией коэффициента усиления, существует оптимальное расстояние между нанотрубками, обеспечивающее максимальную плотность тока эмиссии. Электростатические расчеты, выполненные несколько лет назад различны-

ми авторами для массивов, содержащих большое количество одинаковых УНТ, показывают, что это оптимальное расстояние между нанотрубками сравнимо с высотой нанотрубки. Более детальные расчеты, проведенные недавно в *École Polytechnique* (Франция) [1], показывают, что величина этого параметра является функцией таких факторов, как напряженность электрического поля и высота нанотрубок, составляющих массив.

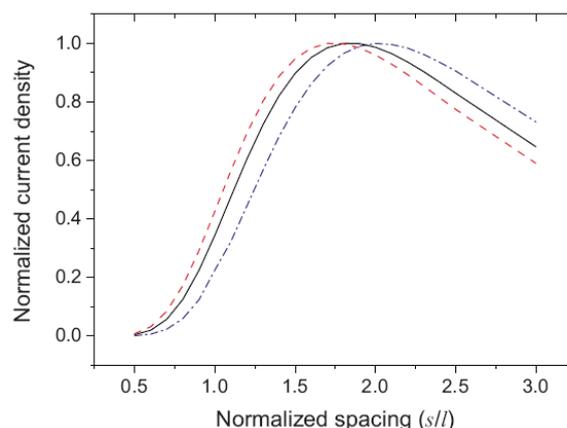


Рис. 1. Зависимость плотности тока эмиссии (отн. ед.) от отношения расстояния между УНТ к их высоте, вычисленная для массива нанотрубок высотой 1 мкм (штрихпунктир), 2 мкм (сплошная линия) и 3 мкм (штриховая линия).  $F_0 = 5\text{ В/мкм}$ .

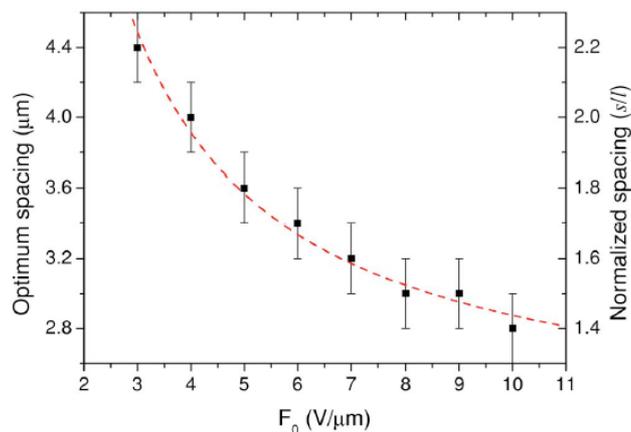


Рис. 2. Зависимость оптимального (обеспечивающего максимальную плотность тока эмиссии) расстояния между УНТ в массиве. Расчет проведен для УНТ длиной 2 мкм и диаметром 10 нм. Штриховая линия соответствует аппроксимации  $s_{op} = 2.20 + 6.84/F_0$ .

Уравнение Лапласа для потенциала в межэлектродном промежутке с нулевыми граничными условиями на поверхности УНТ решалось стандартным методом граничных элементов. Конкретные расчеты проводили для нанотрубок с полусферическим наконечником диаметром 10, 20 и 30 нм и длиной от 0.5 до 6 мкм, так что аспектное отношение изменялось в диапазоне между 25 и 1200. Полученные в результате численных расчетов пространственные распределения электрического потенциала в окрестности УНТ, составляющих массив, использовались для вычисления зависимостей плотности тока эмиссии от среднего расстояния между нанотруб-

ками в массиве. Эти зависимости, вычисленные для средней напряженности поля в промежутке  $F_0 = 5$  В/мкм и УНТ различной длины, приведены на рис. 1 в безразмерных координатах. Результаты расчетов указывают на уменьшение оптимального расстояния между нанотрубками по мере увеличения их высоты. Кроме того, обнаружена существенная зависимость оптимального расстояния между нанотрубками от величины приложенного электрического поля (рис. 2). Указанные зависимости должны учитываться при проектировании и оптимизации устройств вакуумной электроники с эмиттерами на основе УНТ.

*А.Елецкий*

*I. D.Kim et al., J. Appl. Phys. 105, 084315 (2009).*

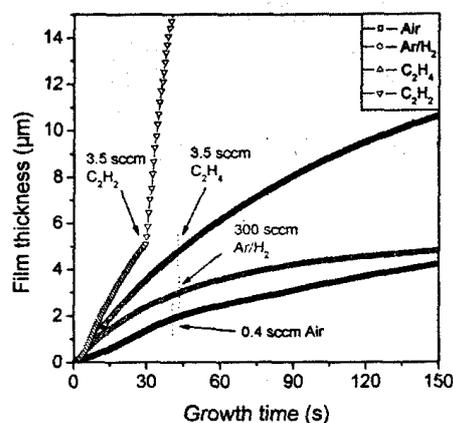
### **Ацетилен ускоряет рост нанотрубок**

Основной подход к получению углеродных нанотрубок (УНТ) в больших количествах основан на использовании метода CVD, который состоит в термическом разложении углеродосодержащих газообразных соединений на поверхности металлического катализатора. Естественно, скорость роста УНТ, их геометрия, а также, что весьма важно практически, их вертикальная ориентация относительно поверхности подложки, определяются как типом катализатора, так и сортом углеродосодержащего соединения. Это открывает возможность направленного роста УНТ с заданными характеристиками посредством выбора соответствующих условий роста. Такая возможность детально исследована в работе исследователей из Kyoto Univ. (Япония) [1], которые выращивали однослойные УНТ с использованием катализатора на основе Co/Mo.

Кварцевую подложку, покрытую слоем катализатора, в течение 3 мин отжигали на воздухе при температуре 400°C, после чего прогревали до температуры 800°C в потоке аргона с добавлением 3% водорода при полном давлении 300 Торр (скорость потока, приведенная к нормальному давлению, составляла 300 см<sup>3</sup>/мин). По достижении указанной температуры поток Ar/H<sub>2</sub> заменяли на поток паров этанола при скорости 450 см<sup>3</sup>/мин и давлении 10 Торр, что приводило к росту вертикально ориентированных однослойных УНТ. Через 30 с после введения этанола в поток добавляли примесные газы в количестве от долей до нескольких процентов. Скорость роста УНТ контролировали по поглощению лазерного излучения с длиной волны 488 нм. При этом в силу вертикальной ориентации нанотрубок высота нанотрубки соответствовала измеренной толщине пленки. Параметры полученных нанотрубок определялись с помощью сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов, а также КР спектрометра.

Измерения показали, что добавление к потоку небольшого количества воздуха (менее 0.1 %) вызывает небольшое снижение скорости роста УНТ. К аналогичному результату приводило добавление

паров воды в количестве менее 5%. На рисунке приведены результаты измерений характера роста однослойных УНТ при добавлении различных газов к потоку этанола. Добавление смеси Ar/H<sub>2</sub> в отношении 30:1 практически не изменяло скорость роста УНТ. Существенное изменение этого параметра (с 0.15 мкм/с до 1.2 мкм/с) наблюдалось, однако, при добавлении небольшого (на уровне 1%) количества ацетилена. При этом добавление этилена либо метана в аналогичном количестве не приводило к заметным изменениям скорости роста УНТ. Отдельное внимание было уделено установлению роли каждой из компонент (этанола и ацетилена) в механизме синтеза УНТ. Эксперименты показали, что использование в качестве углеродосодержащего газа чистого ацетилена приводит к быстрому отравлению катализатора и подавлению роста. Тем самым оказывается, что роль этанола в механизме роста УНТ в присутствии ацетилена сводится к восстановлению катализатора.



Зависимости высоты однослойных УНТ на кварцевой подложке от времени, измеренные для различных газов, добавляемых к потоку этанола.

*А.Елецкий*

*I. R.Xiang et al., J. Phys. Chem. C 113, 7511 (2009).*

### **Рост графенов на подложке Ir (111)**

Интерес к графенам обусловлен не только их необычными физико-химическими свойствами, но также значительными перспективами прикладного использования, которые связаны с высокими термической, механической и химической стабильностью графенов, а также с хорошей теплопроводностью и электропроводностью. Для практической реализации указанных перспектив необходимо, в первую очередь, разработать достаточно простые, недорогие и воспроизводимые методы получения, выделения и очистки графенов в макроскопических количествах. На решение этой задачи направлены усилия десятков научных коллективов, что уже сейчас привело к достижению многообещающих результатов. Один из наиболее распространенных подходов к получению графенов основан на использовании метода CVD (химическое осаждение паров). Недавно внимание исследователей было об-

ращено на возможность использования в качестве катализаторов переходных металлов, поверхность которых обладает правильной кристаллической структурой. В этом случае рост графенов имеет эпитаксиальную природу, т.е. сродни росту кристалла на кристаллической поверхности. Механизм подобного процесса был недавно детально изучен группой исследователей из университетов Германии, Нидерландов и Франции [1], которые выращивали графены на поверхности Ir (111) в вакуумной камере при температуре 1120 К и остаточном давлении порядка  $10^{-11}$  Торр. В качестве углеродосодержащего газа использовали этилен ( $C_2H_4$ ), давление которого в камере составляло  $5 \times 10^{-10}$  Торр. Длительность синтеза (от 20 до 320 с) задавали временем подачи газа в камеру. Наблюдения, выполненные с помощью сканирующего туннельного микроскопа, подтвердили на образование однослойных графенов в виде островков поперечником до 100 нм, поверхностная плотность которых пропорциональна длительности синтеза. Островки проявляли тенденцию к коагуляции, которая оказывалась заметной уже при степени покрытия свыше 10%. При этом обращает на себя внимание тот факт, что более крупные графены, образующиеся в результате коагуляции, сохраняют свою правильную структуру, то есть при коагуляции графенов не образуются швов. Обработка зависимостей степени покрытия поверхности островками графенов от количества этилена позволила оценить коэффициент accommodations молекулы этилена, по подающей на поверхность иридия. Величина этого коэффициента падает от значения, близкого к единице, до 0.5 при увеличении парциального давления этилена от  $10^{-9}$  до  $5 \times 10^{-9}$  Торр. Повышение температуры синтеза графенов до 1320 К приводит к увеличению их поперечных размеров до масштаба микрон. Детальный анализ полученных экспериментальных данных показывает, что основным механизмом, ответственным за образование однослойных графенов, является взаимодействие углеродосодержащих молекул с поверхностью иридия, а не с уже сформированными графеновыми фрагментами.

*А.Елецкий*

1. J.Coraux et al., *New J. Phys.* **11**, 023006 (2009).

## КОНФЕРЕНЦИИ И КОНКУРСЫ

**1-я Ежегодная научно-техническая конференция НОР «Развитие нанотехнологического проекта в России: состояние и перспективы», 9 октября 2009 г., МИФИ, Москва**

заявка на участие до 20 сентября

### Контакты:

Секретарь Оргкомитета

Андреук Денис Сергеевич (НТ-МДТ)

Тел. (495)913-57-37, Факс (495)913-57-37,

E-mail: [andreuk@ntmdt.ru](mailto:andreuk@ntmdt.ru)

Секретариат Нанотехнологического общества

России (НОР): Тел. 8-926-126-84-51

Факс (495)721-30-55

E-mail: [orgnanosociety@mail.ru](mailto:orgnanosociety@mail.ru)

Web: <http://ntsr.info/>

### **Кубок Техноаций - внедри научную разработку**

- Что?** Конкурс технологических и инновационных проектов «Кубок Техноаций»
- Организатор** Московский физико-технический институт (МФТИ)
- Сроки** Прием заявок до 1 октября, финал - 30 октября
- Призы** 325 000 рублей (призовой фонд 2008 года), в 2009 станет еще больше
- Жюри** Опытные бизнесмены и венчурные инвесторы
- Цель** Помощь наукоемким и инновационным проектам на ранней стадии
- Участники** Молодые ученые, студенты и их научные руководители
- Проекты** С высокотехнологичной инновационной идеей
- Спонсоры** Российская венчурная компания, Роснано, Тройка Диалог, NVision, Autodesk
- Особенности** Участие бесплатное, не нужен бизнес-план
- Сайт** <http://www.technocup.ru/>

Экспресс-бюллетень ПерсТ издается совместной информационной группой  
ИФТТ РАН и РИЦ «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.Маслов, Л.Опенев, А.Пятаков

Компьютерный ввод, макет: И.Фурлетова

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