

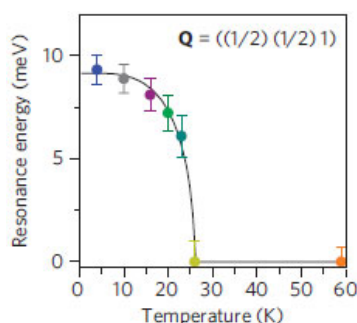
В этом выпуске:

СВЕРХПРОВОДНИКИ

Температурная зависимость энергии магнитного резонанса в безмедных ВТСП

Споры о механизме сверхпроводимости купратных ВТСП ведутся с момента их открытия, но пока безрезультатно. Сильные электронные корреляции, псевдощель, различные конкурирующие со сверхпроводимостью зарядовые и спиновые фазы сильно осложняют как интерпретацию экспериментальных данных, так и разработку теоретической модели, которая бы все объяснила и всех устроила. Наиболее популярна сейчас точка зрения о магнитном механизме спаривания носителей в купратах. Для безмедных ВТСП на основе железа близость сверхпроводящей фазы к антиферромагнитной и слабое электрон-фононное взаимодействие тоже рассматриваются как аргумент в пользу магнитного механизма. В отличие от купратов, антиферромагнитное состояние оксипниктидов остается металлическим при всех уровнях допирования и неплохо описывается в рамках обычной теории ферми-жидкости.

Как в купратных, так и в безмедных ВТСП на спектрах спиновых возбуждений наблюдается резонансный пик (так называемый “магнитный резонанс”), который, возможно, имеет непосредственное отношение к высокотемпературной сверхпроводимости. В работе [1] методом неупругого рассеяния нейтронов детально исследованы спиновые возбуждения в оптимально допированном оксипниктиде $\text{BaFe}_{1.85}\text{Co}_{0.15}\text{As}_2$ с $T_c = 25$ К. В отличие от купратов, форма спектра возбуждений не содержит признаков “спиновой псевдощели” и хорошо согласуется с предсказаниями теории антиферромагнитных металлов. Особое внимание авторы [1] уделили температурной зависимости энергии магнитного резонанса $\hbar\omega_{\text{res}}$, которая определялась по максимуму функции рассеяния $S(\mathbf{Q}, \omega)$ при $\mathbf{Q}=(1/2, 1/2, 1)$. Функциональный вид кривой $\omega(T)$ оказался таким же, как и у сверхпроводящей щели $\Delta(T)$, определенной из экспериментов по фотоэмиссии: максимум при $T=0$ и монотонное уменьшение до нуля при $T=T_c$ (см. рис.). При этом $\hbar\omega_{\text{res}}/2\Delta = 0.79 \pm 0.15$ оказываются в хорошем согласии с моделью $s_{\pm}$ -волновой щели. Полученные в [1] результаты полностью согласуются с фермижидкостной картиной магнитного механизма спаривания. Может так случиться, что в вопросе о природе сверхпроводимости безмедных ВТСП последняя точка будет поставлена раньше, чем для купратов.



Зависимость энергии магнитного резонанса от температуры в $\text{BaFe}_{1.85}\text{Co}_{0.15}\text{As}_2$

Что касается природы спиновых флуктуаций, то она, по-видимому, одинакова в купратах и оксипниктидах. На это указывают данные работы [2], в которой (опять же методом неупругого рассеяния нейтронов) исследованы магнитные возбуждения в

И далее ...

- 2 Сверхпроводящая щель и псевдощель в туннельных спектрах

Углеродородные
сверхпроводники

- 3 **НАНОМАТЕРИАЛЫ**
Подложки из графена

- 4 **СНОВА К ОСНОВАМ**
Линза из куска сахара

- 5 **НАНОСТРУКТУРЫ,
НАНОТЕХНОЛОГИИ,
НАНОЭЛЕКТРОНИКА**
Контроль структуры, размеров
и оптических характеристик
нанокристаллов путем
легирования

- 5 **ФУЛЛЕРЕНА И
НАНОТРУБКИ**
Графеновые наносетки

- 6 Пилюли с нанотрубками

- 7 Графен для метрологии

- 8 Преимущественный рост углеродных нанотрубок с металлическими свойствами

- 9 Холодный полевой эмиттер электронов с повышенной плотностью тока эмиссии на основе углеродных нанотрубок

- 10 **КОНФЕРЕНЦИИ**
Научная сессия ОНИТ РАН,
“Нанотехнологии функциональных материалов”
14 апреля 2010 г.

Int'l Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2010)
Int'l Conference on Lasers, Applications, and Technologies (LAT 2010) 23-27 August 2010, Kazan, Russia

сверхпроводящих и несверхпроводящих монокристаллах $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$. По крайней мере, экспериментальные данные описываются той же моделью, что и для купратов. Таким образом, если удастся окончательно разобраться со сверхпроводимостью безмедных ВТСП, то и с купратами ситуация, возможно, прояснится.

Л.Опенков

1. D.S.Inosov et al., *Nature Phys.* **6**, 178 (2010).
2. M.D.Lumsden et al., *Nature Phys.* **6**, 182 (2010).

Сверхпроводящая щель и псевдощель в туннельных спектрах

Вопрос о природе щели в электронном спектре купратных сверхпроводников (псевдощели) выше температуры сверхпроводящего перехода T_c уже более 20 лет является предметом бурных дискуссий, но до полной ясности еще очень далеко. Ключевой момент здесь – это выяснение, что общего у сверхпроводящей щели и псевдощели и в чем различие между ними. Недавние исследования методом сканирующей туннельной микроскопии показали, что в отличие от сверхпроводящей щели псевдощель характеризуется значительной пространственной неоднородностью и довольно слабо зависит от температуры [1]. Кроме того, при наличии псевдощели туннельная проводимость на контакте сверхпроводника с нормальным металлом (NS-контакт) оказывается различной при положительном и отрицательном напряжении смещения [2]. В работе [3] теоретики из Loughborough Univ. (Великобритания) построили описание вольт-амперных характеристик для туннельного контакта между сверхпроводниками (SS) и для NS-контакта. Они основывались на простой модели сверхпроводника как сверхтекучей жидкости заряженных бозонов в кристаллической решетке. Одночастичные возбуждения такой жидкости – термически активированные поляроны, либо подвижные, либо локализованные на примесях. Благодаря тому, что носители тока изначально спарены, химический потенциал μ для квазичастиц отрицателен и равен примерно половине энергии связи составных бозонов, $\mu = -\Delta_p$, где Δ_p играет роль квазищели. Сверхпроводящая же щель Δ_c пропорциональна корню квадратному из плотности бозе-конденсата и сильно зависит от температуры. Полная щель имеет вид $\Delta(T) = [\Delta_p^2 + \Delta_c(T)^2]^{1/2}$, и выше T_c остается только псевдощель Δ_p .

Важным элементом используемой модельной зонной структуры является наличие примесных уровней, приводящих к образованию длинного “хвоста” одночастичной плотности состояний, где собственно и располагается химический потенциал. Этот “хвост”, как оказалось, ответственен за упомянутую выше асимметрию туннельной проводимости, а неоднородное распределение примесей ведет к пространственной неоднородности квазищели. Анализ полученных туннельных спектров для SS-контакта

позволил объяснить такие наблюдавшиеся на эксперименте особенности, как щель в туннельной проводимости выше и ниже T_c , а также уменьшение туннельного сопротивления ниже T_c . Видно, что в руках умелых теоретиков туннельные спектры купратов дают массу новой полезной информации.

1. J.Lee et al., *Science* **325**, 1099 (2009).
2. K.McElroy et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 197005 (2005).
3. A.S.Alexandrov, J.Beanland, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 026401 (2010).

Углеводородные сверхпроводники

Углеводороды играют чрезвычайно важную роль в нашей жизни – хотя бы потому, что они (а именно – ацены) составляют основу нефти. Но сообщение [1] из Японии о регистрации в легированном пицене $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$ сверхпроводимости, да еще и почти высокотемпературной, оказалось довольно неожиданным. Плоская молекула пицена состоит из пяти связанных друг с другом бензольных колец (рис. 1) и фактически представляет собой небольшой фрагмент графена, окаймленный атомами водорода.

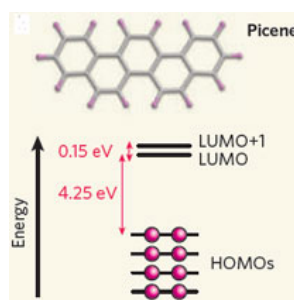


Рис. 1. Молекула пицена (вверху) и ее энергетический спектр (внизу).

В [1] за основу был взят молекулярный кристалл (твердое тело), в котором эти молекулы образуют регулярную периодическую структуру (рис. 2), как атомы в металле.

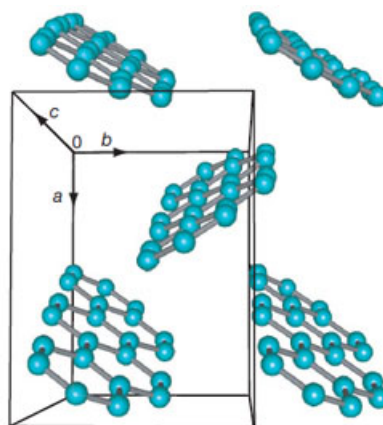


Рис. 2. Структура твердого пицена.

Взаимодействие между молекулами $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$ в кристалле очень слабое, что делает возможным его интеркалирование атомами других элементов. Сам по себе такой кристалл является диэлектриком, но после интеркаляции достаточного количества атомов щелочного металла становится проводником: на незанятой LUMO-орбитали (рис. 1) появляются электроны, которые участвуют в переносе электрического тока. Как обнаружено авторами [1], в $\text{K}_x\text{C}_{22}\text{H}_{14}$ с $x \approx 3$ имеет место сверхпроводимость второго рода с $T_c = 18$ К и $H_{c1} = 380$ Э. В немалой степени этому, по-видимому, способствует

большая плотность электронных состояний на уровне Ферми, обусловленная слабым перекрытием молекулярных орбиталей и, следовательно, узостью разрешенной энергетической зоны. Как показано в [1], молекулярные кристаллы $Rb_xC_{22}H_{14}$ также являются сверхпроводящими.

Итак, открыт новый класс органических сверхпроводников. А может, и нефть попробовать чем-нибудь полегировать-поинтеркалировать? Вдруг окажется сверхпроводящей? Ведь ее у нас много. Но вот только перестанем ли мы даже в этом случае быть сырьевой державой и сможем ли наконец-то перейти на долгожданный “инновационный путь развития”? Вопрос, конечно, риторический...

Л.Опенев

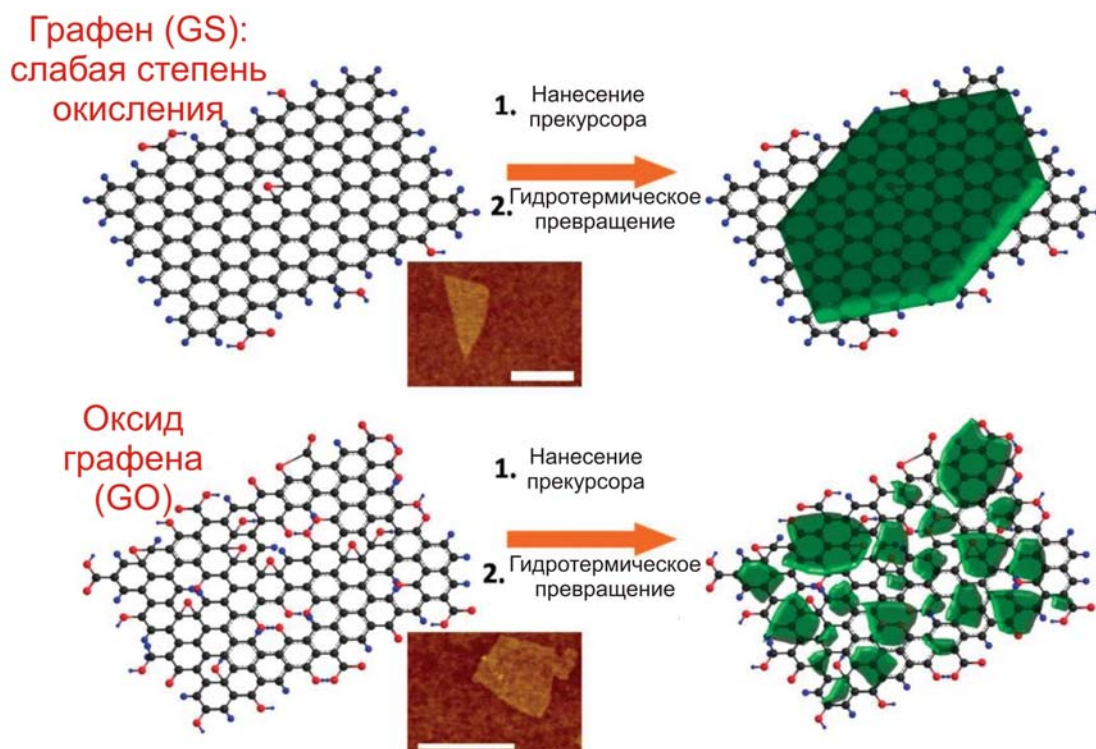
1. R.Mitsuhashi et al., *Nature* **464**, 76 (2010).

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Подложки из графена

Исследователями из Stanford Univ. (США) предложен интересный способ синтеза нанокристаллов на графене, который позволяет контролировать их морфологию и оптимизировать рост [1]. С помощью достаточно простой двухстадийной методики авторам удалось получить кристаллы оксидов и гидроксидов металлов группы железа (Fe, Co, Ni). В качестве подложек использовали листы графена с двумя различными степенями окисления, а именно, графеновый лист со слабой степенью окисления (GS), и, так называемый, оксид графена (GO) с бо-

лее высоким содержанием кислорода (около 20%, по сравнению с 5% в GS). Такой подход позволил исследователям проанализировать зависимость между степенью окисления графена и поведением роста нанокристаллов. Первыми кандидатами на получение стали нанокристаллы $Ni(OH)_2$ (см. рис.). Синтез сводился к следующему. На первом этапе в результате гидролиза $Ni(CH_3COO)_2$ при $80^\circ C$ в среде N,N-диметилформамид/вода на GS или GO осаждали прекурсоры. В результате на поверхности графенов формировались наночастицы $Ni(OH)_2 \cdot 0.75H_2O$ (10–20 нм в диаметре), что подтверждено сканирующей электронной микроскопией и рентгеновской дифракцией. Массовый процент $Ni(OH)_2 \cdot 0.75H_2O$ в получившемся “графеновом соединении” составил около ~87%. Далее, на втором этапе, в результате гидротермической обработки при $180^\circ C$ разрозненные наночастицы $Ni(OH)_2 \cdot 0.75H_2O$ образовывали гексагональные нанопластины, избирательно присоединенные к GS (см. рис.). Длина стороны нанопластины составила несколько сотен нанометров, а толщина не более десяти нанометров. Эксперименты по рентгеновской дифракции подтвердили, что полученные на GS нанопластины являются кристаллами $\beta-Ni(OH)_2$. В случае GO, при гидротермической обработке наночастицы $Ni(OH)_2 \cdot 0.75H_2O$ трансформировались в небольшие островки $\beta-Ni(OH)_2$ плотно упакованные на поверхности оксида графена (см. рис.) без образования достаточно большого монокристалла, как в случае GS.



Схематическая иллюстрация двухэтапной методики выращивания нанокристаллов $Ni(OH)_2$ на графене со слабой степенью окисления (GS) (верх) и оксиде графена (GO) (низ). Темно-серым цветом обозначены атомы углерода, синим — атомы водорода, красным — атомы кислорода и зеленым цветом обозначены нанокристаллы $Ni(OH)_2$. На вставках показано изображение GS и GO, полученное с помощью атомно-силового микроскопа. Масштаб: 500 нм.

Авторы связывают это с высоким содержанием различных функциональных групп на поверхности GO, в том числе, карбоксильных, гидроксильных и эпокси-групп, а также дефектов, препятствующих диффузии наночастиц и рекристаллизации. Кроме $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с помощью предложенной методики авторы также синтезировали на поверхности графенов нанокристаллы $\text{CoO}(\text{OH})$ и Fe_2O_3 .

В итоге, результаты, полученные авторами, подтверждают, что графен с различной степенью окисления может использоваться в качестве уникальной подложки для выращивания нанокристаллов различной структуры и морфологии. Кроме того, предложенная в работе [1] методика может быть доработана и, возможно, окажется полезной для синтеза более широкого класса функциональных наноматериалов.

М. Маслов

1. H.Wang et al., *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 3270 (2010).

СНОВА К ОСНОВАМ

Линза из куска сахара

На первый взгляд существует принципиальная разница между прозрачными объектами и непрозрачными, пусть даже и не поглощающими свет, такими как снег, бумага или биологическая ткань. Последние, благодаря многократному рассеянию света в них, могут создать непроницаемую завесу для наблюдателя. Информация о первоначальном волновом фронте, падающем на такую поверхность от предмета, кажется безвозвратно утраченной. Однако когерентность света не теряется даже после тысячи актов рассеяния, так что теоретически изображение может быть восстановлено. Сделать это можно с помощью методов матричной оптики, для которой кубик сахара-рафинада является такой же оптической системой, как и линза, различаясь только количеством элементов: если первая описывается матрицей передачи 2×2 , то количество строк и столбцов в матрице второй исчисляется сотнями тысяч и миллионами (рис.1а). Конечно, такой огромный массив информации обработать крайне сложно, поэтому методы матричной оптики оказываются практически бесполезными в экспериментах с рассеивающими средами, и более разумным подходом является использование усредненных характеристик, полученных путем измерения интенсивностей, пусть даже и с потерей информации о фазе.

Однако прогресс информационных технологий в перспективе может сделать задачу полного восстановления информации вполне реальной. Демонстрацией принципиальной возможности такого восстановления стала работа сотрудников Института Ланжевена в Париже, в которой 70 микронный слой цинковых белил (ZnO) превращался в линзу, фокусирующую свет, или в прозрачный объект, сквозь который можно было видеть изображение [1]. На

первом этапе исследователи путем сравнения опорного пучка и света, рассеянного на слое белил, получали матрицу передачи из 256×256 элементов. Затем, используя информацию о матрице, они с помощью пространственного модулятора света (жидкокристаллический экран 16×16 пикселей) видоизменяли фронт падающей волны таким образом, чтобы в результате прохождения сквозь слой цинковых белил свет фокусировался в точку на некотором расстоянии от преграды, превращая, таким образом, рассеивающий объект в прозрачную линзу. Разумеется, изменив соответствующим образом распределение напряжений на жидкокристаллическом экране, можно создать такие фазовые задержки, что луч сфокусируется в несколько точек или в другую фигуру. Нетрудно сообразить, что в силу обратимости хода лучей точки фокуса могут выступать в качестве источников света, которые остаются видимыми даже за рассеивающим экраном (рис. 1б).

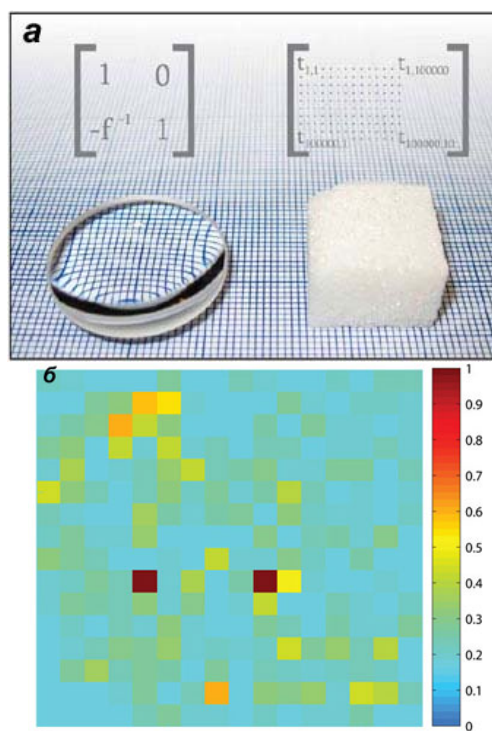


Рис. 1. а - Линза в матричной оптике представляется матрицей передачи 2×2 (f - фокусное расстояние линзы), в то время как кусочек сахара-рафинада характеризуется матрицей с гораздо большим числом элементов. Если матрица передачи рассеивающего объекта известна, его можно тоже превратить в линзу [2]. б - Результат наблюдения двух светящихся точек сквозь слой цинковых белил (цветная шкала показывает интенсивность света) [1].

Конечно, в данном случае речь идет о совсем небольшом экране – с площадью порядка нескольких квадратных микрон. Вообще же для участка рассеивающей поверхности площадью S , освещаемой длиной волны λ , соответствующая матрица передачи будет включать $N \times N$ элементов, где N определяется по формуле $N = 2\pi S/\lambda^2$. В случае площадки размером 1 мм^2 N составит уже миллионы – много-

вато даже для новейших компьютеров, так что любители занавесок из тюля могут еще долго оставаться спокойными.

Применение подходов матричной оптики может, тем не менее, существенно обогатить методы оптической микроскопии, например, позволит смотреть сквозь слои рассеивающей свет среды и следить за процессами в клетках живых биологических тканей, а не только в специально приготовленных препаратах и срезах.

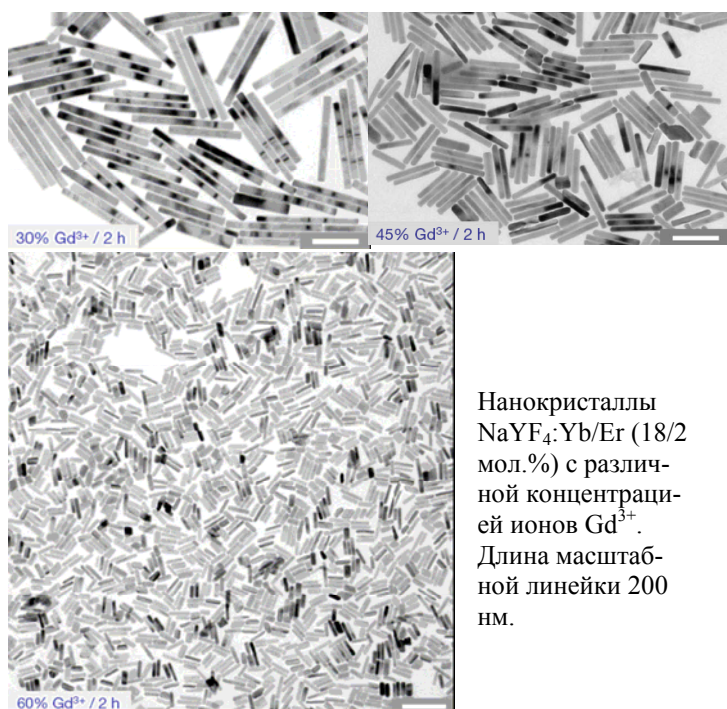
А.Пятаков

1. S.M.Popoff et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 100601 (2010).
2. E.G. van Putten, A.P.Mosk, *Physics* **3**, 22 (2010).

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОЭЛЕКТРОНИКА

Контроль структуры, размеров и оптических характеристик нанокристаллов путем легирования

Легирование (внедрение в кристаллическую решетку инородных атомов или ионов) давно и широко используется в целях создания материалов с требуемыми свойствами. Для нанокристаллов легирование имеет фундаментальное значение, поскольку позволяет стабилизировать ту или иную кристаллографическую фазу, модифицировать электронные характеристики и пр. В работе [1] исследователи из National Univ. of Singapore показали, что легирование нанокристаллов $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Er}$ (18/2 мол.%) гадолинием дает возможность регулировать их форму и размер (см. рис.), так и оптические свойства: спектр люминесценции определяется концентрацией легирующей примеси.



Нанокристаллы $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Er}$ (18/2 мол.%) с различной концентрацией ионов Gd^{3+} . Длина масштабной линейки 200 нм.

Существенно, что легирование, во-первых, стабилизирует гексагональную фазу NaYF_4 , для которой

интенсивность люминесценции гораздо выше, чем для кубической, и, во-вторых, существенно облегчает синтез нанокристаллов, а именно – позволяет обойтись без токсичных металлоорганических прекурсоров, значительно понизить температуру синтеза и сократить его продолжительность более чем на порядок. Поскольку ионы Gd^{3+} являются парамагнитными, то легированные ими нанокристаллы могут также найти применение в датчиках магнитного резонанса.

1. F.Wang et al., *Nature* **463**, 1061 (2010).

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

Графеновые наносетки

Графен рассматривается как перспективный материал для нанoeлектроники. Но у него ширина запрещенной зоны $E_g = 0$ и поэтому не может использоваться, например, в полевых транзисторах с комнатной рабочей температурой. В узких графеновых нанолентах шириной менее 10 нм величина E_g достаточно велика, но устройства из нанолент имеют низкие токи возбуждения и малую крутизну ВАХ, да и изготовление таких устройств – очень непростая задача. В работе [1] ученые из Univ. of California, Los Angeles (США) сообщили о синтезе новых углеродных наноструктур – графеновых наносеток (graphene nanomeshes), которые представляют собой моно- или бислой графена с высокой плотностью “дырок” и являются полупроводниками с достаточно большой E_g . Их получают из графеновых чешуек, которые покрывают блоксополимером и затем подвергают травлению (рис. 1).

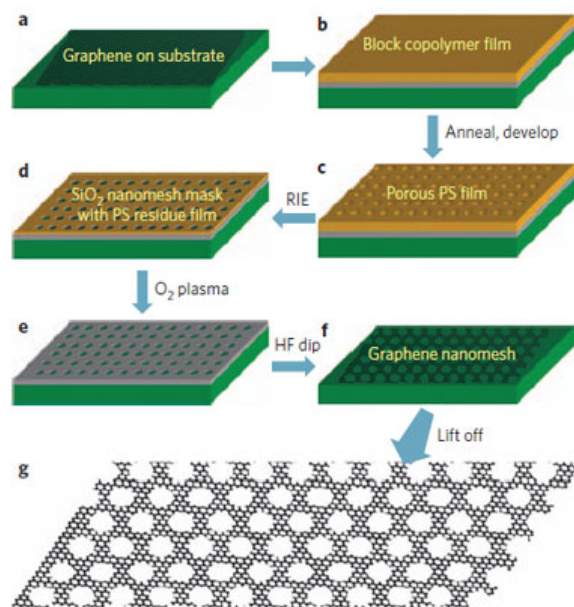


Рис. 1. Основные этапы изготовления графеновых наносеток.

Структура наносеток характеризуется двумя параметрами: периодом $a \approx 30$ нм (расстоянием между центрами двух соседних дырок) и шириной $d \approx 10$ нм перемычки между дырками. Оба эти параметра можно в определенной степени варьировать, под-

бирая соответствующий блоксополимер и изменяя условия синтеза, что важно, поскольку a и d определяют электронные свойства наносеток: уменьшение d приводит к росту E_g , как и в нанолентах. Транзисторы из наносеток имеют отличные характеристики (рис. 2): ток в ~ 100 раз больше, чем в транзисторах из нанолент, а другие параметры сопоставимы. Сравнительная простота изготовления графеновых наносеток обуславливает перспективу их практического применения в интегральных цепях, биодатчиках, устройствах спинтроники и пр.

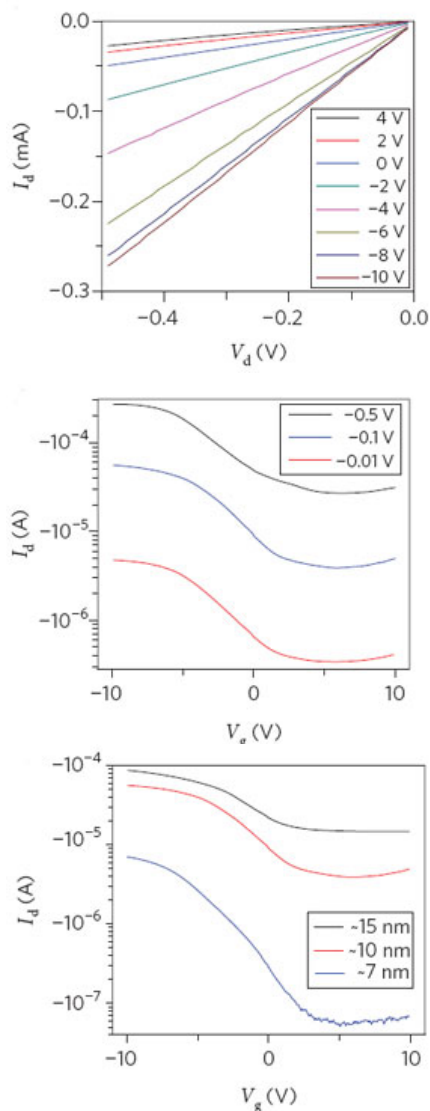


Рис. 2. Электрические характеристики транзисторов из графеновых наносеток. Вверху – зависимость тока стока от напряжения исток-сток при различных величинах управляющего напряжения. В центре – зависимости тока стока от управляющего напряжения при различных величинах напряжения исток-сток. Внизу – зависимости тока стока от управляющего напряжения в транзисторах с различной шириной “перемычек” между дырками.

1. J.Bai et al., *Nature Nanotech.* 5, 190 (2010).

Пилули с нанотрубками

Перспективность применения углеродных нанотрубок (УНТ) в биомедицине не вызывает сомнений, однако ученым предстоит еще немало сделать для решения конкретных вопросов – например, как с помощью УНТ обеспечить наиболее эффективную и удобную доставку лекарств. В ПерсТе обсуждались интересные варианты систем доставки препаратов для лечения и/или диагностики [1], но необходимо отметить, что почти всегда нанотрубки вводили в организм с помощью инъекций. А ведь самый при-

вычный для нас способ – проглотить таблетку или капсулу. И вот, наконец, исследователи из Канады и США предложили такой вариант [2]! Для того чтобы было удобно проглотить нанотрубки с лекарствами, они поместили их в микрокапсулы.

О создании полимерных микрокапсул с УНТ недавно рассказывалось в ПерсТе – калифорнийские ученые нашли способ управлять микрокапсулами на расстоянии именно с помощью находящихся внутри нанотрубок, которые при оптическом нагреве “вскрывают” оболочку [3]. В пилулях, приготовленных авторами [2], углеродные нанотрубки играют другую роль – они доставляют лекарственные или диагностические средства. Полимерная мембрана микрокапсулы защищает содержимое от внешних воздействий во время “доставки”. Основа мембраны – биосовместимый и биоразлагаемый полисахарид – альгинат натрия. Альгинаты – соли альгиновой кислоты (от лат. *alga* – морская трава), извлекаемой из бурых морских водорослей (рис. 1). Они используются и в медицине, и как пищевые добавки Е401(загустители). Метод получения микрокапсул на основе альгинатов был разработан еще 30 лет назад [4] и с тех пор постоянно совершенствуется.



Рис. 1. Ламинария (морская капуста), один из важнейших источников альгиновой кислоты (ее содержание в ламинии 15-30%). Способ получения альгиновой кислоты из водорослей в 1881 г. описал и запатентовал британский химик Е.С.С. Stanford.

Для создания своих новых систем доставки исследователи [2] использовали одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ). Первые микрокапсулы делали вручную. Для этого 3 мл смеси, состоящей из суспензии ОСНТ и 1.5% раствора альгината натрия, медленно, по каплям, добавляли из шприца в стеклянный сосуд, содержащий 10 мл 0.1М раствора хлорида кальция (при контакте с этим раствором альгинат образует гель). Было сформировано 120-180 капсул типа А (средний диаметр ~ 1 мм). Другой тип капсул (АР) получили, когда А-капсулы после выдержки и промывки на 10 мин помещали в 0.1% раствор полилизина (*poly-L-lysine*); третий тип (АРА) – после того, как АР-капсулы помещали на 10 мин в 0.1% раствор альгината. В АРА-микрокапсулах дополнительные слои повысили дисперсность нанотрубок и стабильность микрокапсул. Для контроля были синтезированы А, АР и

ПерсТ, 2010, том 17, выпуск 6

АРА-микрокапсулы без нанотрубок. Схема создания новых систем доставки представлена на рис. 2.

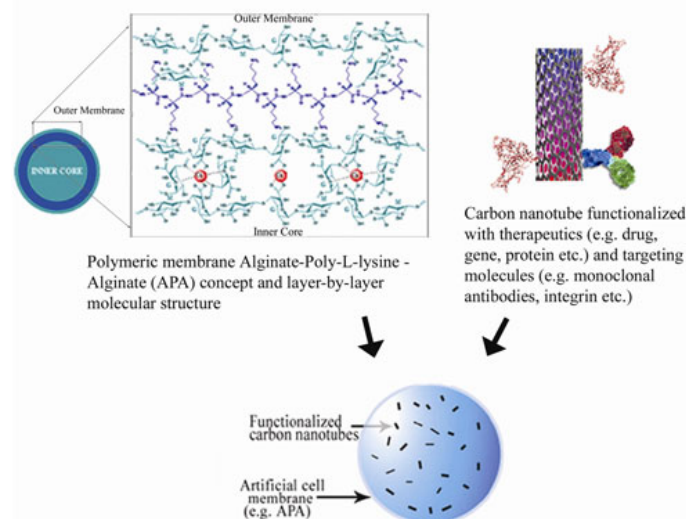


Рис. 2. Схема создания систем доставки на основе функционализированных ОСНТ (лекарства, гены, антитела) и полимерных мембран АРА.

Были также синтезированы капсулы с ОСНТ на поверхности. Для этого 1мл раствора нанотрубок (концентрация не более 0.1 мг/мл) добавляли к капсулам, полученным из 3мл раствора альгината натрия.

После первых удачных опытов исследователи перешли к производству микрокапсул с помощью автоматического инкапсулятора (*Inotech Encapsulator*). Были получены более мелкие капсулы одинакового размера и формы (рис. 3).

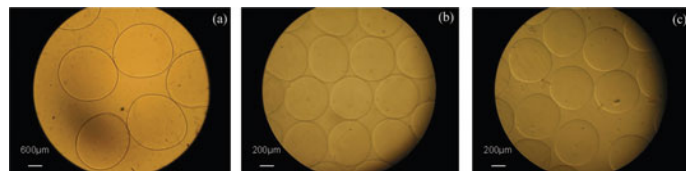


Рис. 3. Изображения микрокапсул (оптический микроскоп): a — АРА-микрокапсулы с ОСНТ, полученные вручную с помощью шприца; b и c — микрокапсулы, полученные с помощью инкапсулятора, без и с ОСНТ, соответственно.

Кстати, примерно так делают альгиновую икру — лечебно-профилактический пищевой продукт (рис. 4). К сожалению, простота технологии привела к бурному росту подпольного производства, продукцию которого как “черную икру” и “красную икру” предлагают доверчивым курортникам при въезде в Крым уже лет десять (и хорошо еще, если это альгиновая икра). Такую икру можно приготовить даже дома, нужен только альгинат натрия, хлористый кальций и краситель желаемого цвета, конечно, натуральный...



Рис. 4. Альгиновая икра.

Данные, полученные с помощью рамановской спектроскопии и электронной микроскопии, подтвердили успешное внедрение

нанотрубок как внутрь, так и на поверхность микрокапсул (рис. 5, 6).

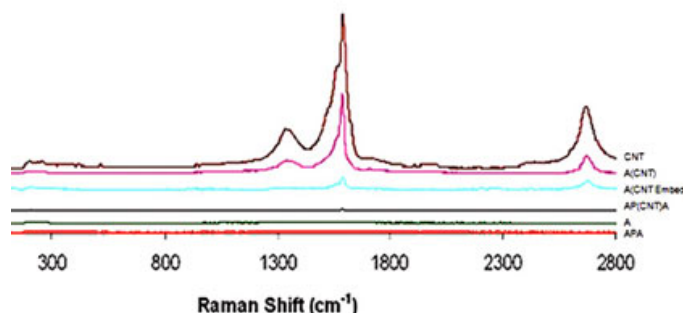


Рис. 5. Рамановские спектры нанотрубок и некоторых микрокапсул (сверху вниз): УНТ; А(УНТ поверхн.); А(УНТ внутри); АРА (УНТ); А; АРА.

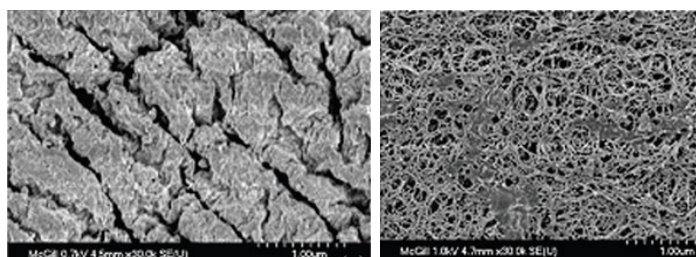


Рис. 6. SEM изображения участка АРА капсулы (слева) и АРА капсулы с ОСНТ на поверхности (справа).

Предварительные исследования *in vivo* показали, что такие микрокапсулы с полимерными мембранами могут быть использованы для успешной доставки нанотрубок в нужные места желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) мышей/крыс. Но, хотя разработанный метод особенно удобен для приема внутрь перорально и лечения заболеваний ЖКТ, микрокапсулы можно вводить и с помощью инъекций для доставки в другие органы. Нанотрубки, находящиеся на поверхности микрокапсул, могут быть функционализированы антителами, что повысит точность доставки *in vivo*, а нанотрубки, помещаемые внутрь микрокапсул — генами или лекарственными препаратами, что обеспечит выделение доставленных молекул в месте адгезии, где капсула постепенно деградирует. Таким образом, использование углеродных нанотрубок в сочетании с известным методом получения полимерных капсул позволило исследователям [2] разработать совершенно новый способ доставки различных лекарственных и диагностических препаратов.

О.Алексеева

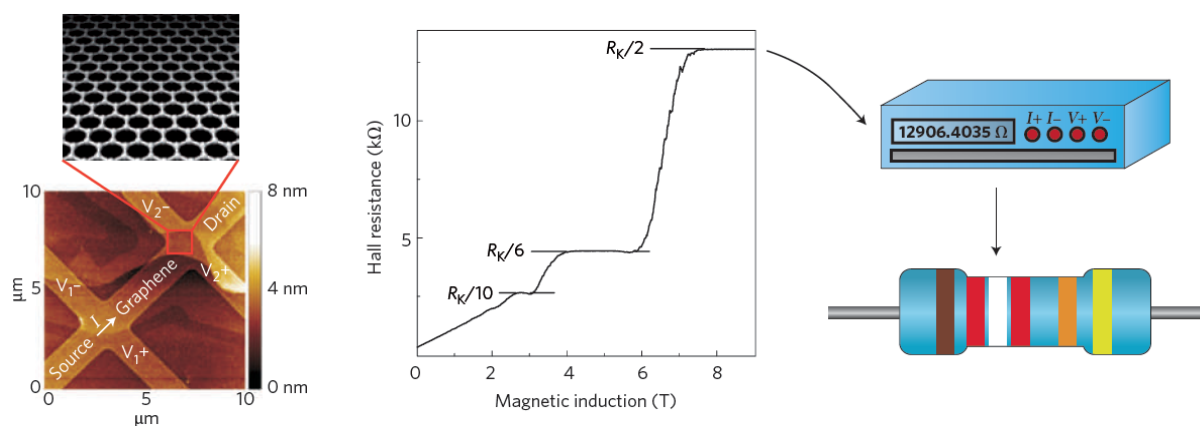
1. [ПерсТ 15, вып. 3, с.3 \(2008\).](#)
2. A.Kulamarva et al., *Nanotech.* **20**, 25612 (2009).
3. [ПерсТ 17, вып. 4, с.6 \(2010\).](#)
4. F.Lim et al., *Science* **210**, 908 (1980).

Графен для метрологии

Целью метрологии является определение единиц измерения физических величин и разработка для них универсальных общепринятых стандартов, которые можно использовать как в науке, так и в промышленности. Одни единицы (например, кило-

грамм) задаются соответствующими характеристиками тех или иных физических объектов, тогда как другие связаны с фундаментальными константами, определенные комбинации которых могут быть найдены экспериментально. В частности, стандарт сопротивления R основан на квантовом эффекте Холла: поперечное (холловское) сопротивление двумерного электронного газа в квантующем магнитном поле равно R_K/i , где $R_K = h/e^2 = 25812.80756$ (2) Ом (здесь h – постоянная Планка, e – заряд электрона, i – целое положительное число). При использовании полупроводниковых гетероструктур GaAs/AlGaAs величина R_K может быть определена с точностью $\sim 10^{-9}$, достаточной для метрологии. Проблема заключается в том, что измерения нужно

проводить при очень низких температурах $T < 1$ К и в сильных магнитных полях $H \sim 10$ Тл. Поэтому такой стандарт доступен лишь небольшому числу хорошо оснащенных лабораторий. Альтернативой полупроводниковым материалам является графен, в котором (благодаря большому расстоянию между двумя первыми уровнями Ландау) квантовый эффект Холла наблюдается даже при комнатной температуре и/или в более слабых полях. Но погрешность определения R_K при этом оказывается слишком большой – около 10^{-5} [1]. В работе [2] показано, что использование выращенного на подложке SiC эпитаксиального графена приводит к увеличению точности сразу на четыре порядка (см. рис.).



Квантовый эффект Холла в эпитаксиальном графене.

Высокого качества структуры монослоев авторам [2] удалось добиться, проводя отжиг в атмосфере аргона (1 атм., 2000 °C), а не в вакууме, как делали их предшественники. И хотя потребность в низких температурах пока сохраняется, графен по “метрологическим критериям” уже догнал своих полупроводниковых конкурентов и не исключено, что в скором времени их перегонит. Помимо метрологии, развитая в [2] технология изготовления эпитаксиального графена может найти применение в углеродной наноэлектронике.

1. A.J.M.Giesbers et al., *Appl. Phys. Lett.* **93**, 222109 (2008).
2. A.Tzalenchuk et al., *Nature Nanotech.* **5**, 186 (2010).

Преимущественный рост углеродных нанотрубок с металлическими свойствами

Углеродные нанотрубки (УНТ), обладающие уникальными электронными свойствами в сочетании с миниатюрными размерами, рассматриваются в качестве потенциального элемента наноэлектроники будущего. Для реализации этих перспективных возможностей необходимо научиться получать УНТ с заданными электронными характеристиками. Такие параметры УНТ, как ширина запрещенной зоны, концентрация носителей и положение уровня Ферми определяются структурой нанотрубок,

основными характеристиками которой являются ее диаметр и хиральность (угол ориентации графитовой плоскости относительно продольной оси нанотрубки). До сих пор при решении проблемы получения УНТ с заданными характеристиками многие авторы концентрировали свои усилия на разработке методов разделения УНТ, основанных на различии в размерах или химической активности нанотрубок с различными электронными характеристиками. Однако наряду с этим, заслуживает внимания альтернативный подход, согласно которому условия роста УНТ способствуют преимущественному синтезу нанотрубок с определенными электронными характеристиками. Этот подход детально проработан группой исследователей из различных университетов и компаний США [1], которым удалось найти условия для преимущественного роста УНТ, обладающих металлической проводимостью.

Однослойные УНТ выращивали на SiO₂/Si подложке методом химического газофазного осаждения (CVD) с использованием катализатора из наночастиц Fe. Синтез УНТ проводили при температуре 860°C в атмосфере метана. Отношение R числа нанотрубок с металлической проводимостью к числу полупроводниковых УНТ определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа, а также на основании анализа интенсивностей линий комбинационного рассеяния (КР), отвечающих ради-

альным дышащим модам. При этом для получения спектров КР использовали лазеры с длиной волны излучения 785, 633 и 532 нм. Выполненные исследования показали, что доля УНТ с металлической проводимостью весьма чувствительна к условиям термической обработки катализатора. Так, отжиг катализатора в течение 5 мин при температуре 860°C в потоке Ag:H_2 (9:1) с небольшой добавкой паров H_2O (3.5 мТорр) приводит к синтезу УНТ с отношением $R = 0.34$, в то время как замена Ag на Ne при том же режиме приводит к величине $R = 0.77$. Увеличение содержания H_2 сопровождается дальнейшим ростом параметра R , который достигает максимума $R = 2.64$ при использовании смеси $\text{Ne:H}_2 = 8:2$. Еще одним фактором, влияющим на долю синтезируемых металлических УНТ, является длительность отжига. Так, сокращение длительности отжига с 5 до 1 мин при использовании смеси $\text{Ne:H}_2 = 8:2$ привело к увеличению параметра R до 20.2. Это соответствует значению концентрации металлических УНТ в образце $C_m = R/(R+1) = 0.953$. Таким образом, исследование показывает, что варьирование условий обработки катализатора позволяет заметным образом влиять на состав синтезируемых УНТ и, в частности, получать образцы УНТ, в которых преобладают нанотрубки с металлической проводимостью.

А.Елецкий

1. A.R.Harutyunyan et al., *Science* **326**, 116 (2009).

Холодный полевой эмиттер электронов с повышенной плотностью тока эмиссии на основе углеродных нанотрубок

Как известно, углеродные нанотрубки (УНТ) благодаря их высокому аспектному отношению (отношение длины к диаметру), хорошей электро- и теплопроводности, являются весьма привлекательным объектом для использования в качестве источника холодной полевой эмиссии электронов. Этим объясняется интерес к изучению механизмов, ограничивающих эмиссионные характеристики катодов на основе УНТ, и установлению особенностей поведения катода при высоких уровнях эмиссии. Новые интересные результаты, касающиеся режима работы катода при уровне эмиссии порядка 1 А/см², были получены недавно группой исследователей из Института радиотехники и электроники РАН (Москва) [1], которым удалось оценить оптимальную величину плотности УНТ на подложке, обеспечивающую максимальную плотность тока эмиссии.

Нанотрубки выращивали на Si подложке размером 9×10 мм². В качестве катализатора использовали тонкую пленку Ni, которую наносили на подложку либо методом вакуумного испарения при температуре 400°C с использованием маски диаметром около 300 мкм, либо в результате химического осаждения с использованием раствора ацетата никеля (II) в этаноле. В обоих случаях площадь поверхности под-

ложки, заполненная катализатором, составляла около 10⁻³ см². Многослойные нанотрубки диаметром около 20 нм с открытыми концами выращивали методом CVD при температуре 800°C в потоке этилена.

Эмиссионные характеристики катода исследовали на нескольких образцах эмиттеров в условиях глубокого вакуума при остаточном давлении газа порядка 10⁻⁹ Торр. В качестве анода использовали стержень из нержавеющей стали с полусферическим наконечником диаметром 2 мм, помещенный на расстоянии 200–400 мкм от поверхности катода. В целях предотвращения неустойчивости тока, приводящей к неограниченному возрастанию тока эмиссии и термическому разрушению катода, в анодную цепь вводили балластное сопротивление, равное 2.8 МОм. Наряду с током электронной эмиссии измеряли также интенсивность оптического свечения катода. Наиболее высокие показатели эмиссии наблюдали на одном из образцов, в котором катализатор наносили методом вакуумного испарения. В этом случае площадь активной части катода составляла 0.06 мм², а ток эмиссии оказался равным 0.82 мА, что соответствует плотности тока эмиссии 1.37 А/см². Эмиссия оставалась стабильной с точностью до 0.5% в течение 100 мин. Обработка измеренных вольт-амперных характеристик образцов по уравнению Фаулера-Нордгейма позволила оценить средней коэффициент усиления электрического поля β , площадь эмитирующей поверхности катода S_c , число размещенных на ней нанотрубок N и максимальную величину среднего тока эмиссии в расчете на одну нанотрубку i_0 . Согласно таким оценкам, величина β в начале цикла измерений находилась для разных образцов в диапазоне $\beta = 770$ –2600, однако после длительной работы катодов снизилась в 1.3–2 раза. Это объясняется сокращением средней высоты нанотрубок в результате термического разрушения. Оценки показали также, что полное число эмитирующих УНТ в образце N не превышает нескольких сотен, что соответствует плотности размещения эмиттеров на подложке на уровне 10⁵ см⁻², а ток эмиссии, приходящийся на одну нанотрубку, изменяется в диапазоне от 3 до 17 мкА. По-видимому, при столь низкой плотности размещения УНТ оказываются несущественными эффекты электростатического экранирования, ограничивающие величину коэффициента усиления электрического поля. При плотности тока эмиссии, превышающей несколько десятых А/см², наблюдалось интенсивное излучение нанотрубок в видимом спектральном диапазоне. При этом площадь светящегося участка в процессе эмиссии уменьшилась.

А.Елецкий

1. K.R.Izrael'yants et al., *Carbon* **48**, 1889 (2010).

КОНФЕРЕНЦИИ

**Научная сессия ОНИТ РАН,
“Нанотехнологии функциональных
материалов” 14 апреля 2010 г. (11:00)**
(Ленинский пр., 32А, корп. Г, 3 этаж)

ПРОГРАММА СЕССИИ

Вступительное слово академика **Е.П. Велихова**

1. **М.В. Алфимов** “Иерархические хемосенсорные наноматериалы. Получение, компьютерное проектирование”, (Центр фотохимии РАН).
2. **С.П. Громов** “Супрамолекулярные системы. Дизайн, фотоника”, (Центр фотохимии РАН).
3. **А.М. Глезер** “Нанокристаллические и аморфные материалы: фазовые и структурные переходы, физические и механические свойства, технология, производство и области применения”, (Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина).
4. **А.И. Рудской** “От математического и физического моделирования к реальному производству наноструктурированных материалов”, (Санкт-Петербургский государственный политехнический университет).
5. **М.И. Карпов** “Особенности пластической деформации и упрочнения наноструктурных слоистых композитов, механические и физические свойства, области применения”, (Институт физики твердого тела РАН).
6. **Ю.Р. Колобов** “Диффузионные процессы в наноструктурных материалах и их влияние на кинетику фазовых и структурных превращений”, (Белгородский государственный университет).

Web: <http://oivta.isa.ru>

http://www.ras.ru/win/db/show_org.asp?P=oi-336.ln-ru



Int'l Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2010)

Int'l Conference on Lasers, Applications, and Technologies (LAT 2010)

23-27 August 2010, Kazan, Russia

Special session on celebrating 50 years of laser innovation

Abstract and Summary submission deadline
- **30 Apr 2010**

Web: <http://congress.phys.msu.ru/>

Летняя школа “Актуальные проблемы теории конденсированного состояния”, (Сверхпроводимость, магнетизм, квантовые переходы металл - диэлектрик) с 4 по 14 июля 2010г., г. Зеленогорск Ленинградской области

Программа Летней школы рассчитана на студентов-старшекурсников, аспирантов и молодых ученых.

Ориентировочное число участников школы — 50 человек, среди которых стипендиаты и грантополучатели Фонда Династия, а также другие слушатели, отобранные на конкурсной основе Оргкомитетом Школы. Фонд Династия оплачивает проезд и проживание участников.

Заявка на участие в Школе должна быть отправлена до **12 мая 2010г.** по электронной почте по адресу:
summerschool@dynastyfdn.ru

Web: http://www.icfpm.lpi.ru/announcement/sumsch_c.html

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, А.Пятаков

Компьютерный ввод, макет: И.Фурлетова

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