

Информационный бюллетень

Перспективные технологии наноструктуры сверхпроводники фуллерены

http://perst.issp.ras.ru

Том 20, выпуск 11

В этом выпуске:

СВЕРХПРОВОДНИКИ

Излом на зависимости T_c от давления в KFe₂As₂

Близость сверхпроводящей фазы безмедных ВТСП к антиферромагнитной служит основанием для гипотезы о спин-флуктуационном механизме спаривания носителей с *s*+-волновой симметрией параметра порядка Δ (на дырочных карманах поверхности Ферми Δ имеет один знак, а на электронных – другой). Если же электронные карманы отсутствуют, как в KFe₂As₂, то теория предсказывает *d*-волновую симметрию Δ , что подтверждается одними экспериментами (например, по теплопроводности и глубине проникновения магнитного поля), но не согласуется с другими (ARPES), которые указывают на специфическую форму s_{\pm} -волны, когда Δ меняет знак при переходе с одного дырочного кармана на другой. Чтобы внести ясность в этот вопрос, канадские и китайские физики изучили влияние гидростатического давления Р на электрические, магнитные и сверхпроводящие свойства монокристаллов КFe₂As₂ [1]. Они обнаружили, что при P_c = 17.5 кбар падение критической температуры *T*_c сменяется ее ростом (см. рис.).



Зависимость критической температуры T_c монокристаллов KFe₂As₂ от давления *P*. Разные символы соответствуют разным образцам. Пунктирные линии – линейные интерполяции.

Никаких особенностей удельного сопротивления и коэффициента Холла в окрестности P_c не наблюдается, что свидетельствует о неизменности топологии поверхности Ферми. Авторы [1] полагают, что при $P=P_c$ симметрия Δ меняется с d-волновой на s_{\pm} -волновую (возможно, проходя через промежуточное s+id-волновое состояние). Частичное замещение Fe на Co приводит к резкому падению T_c во всем диапазоне P, что исключает обычную *s*-волновую сверхпроводимость, которая, как известно, нечувствительна к немагнитным примесям.

Л.Опенов

7

8

1. F.F. Tafti et al., Nature Phys. 9, 349 (2013).

15 июня 2013 г.

И далее ...

 Джозефсоновские плазменные солитоны в купратных сверхпроводниках

КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

Квантовая инженерия

3 Смотрим на спины в кремнии

ГРАФЕН

Фракталы из графена

4 Клоны дираковских фермионов в графеновых сверхрешетках

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Кальмар помог создать градиентные нанокомпозиты

МАГНИТЫ

6 Может ли магнит управлять зарождением жизни

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

Синтез многослойных УНТ определенной геометрии

МИКРОТЕХНОЛОГИИ

Метаповерхность Гюйгенса

Джозефсоновские плазменные солитоны в купратных сверхпроводниках

Если высокочастотное электрическое поле поляризовано перпендикулярно сверхпроводящим слоям купратных ВТСП, то их электродинамика в терагерцовом диапазоне определяется межслоевыми туннельными сверхтоками. В слабых полях ~ 10 В/см линейные электромагнитные моды представляют собой джозефсоновские плазменные волны, которые распространяются вдоль слоев. В сильном поле ~ 10 кВ/см плотность сверхтока приближается к критической величине, и возникают нелинейные эффекты. При этом, как экспериментально и теоретически показано в работе [1] (Великобритания, Германия, Япония), формируются джозефсоновские плазменные солитоны – связанные пары вихрьантивихрь, двигающиеся когерентно без дисперсии (см. рис.).



Схематическая иллюстрация движения джозефсоновского плазменного солитона. Связанная пара кинк-антикинк осциллирует в процессе своего перемещения. На вставках – эквивалентное представление солитона в терминах осциллирующей пары вихрь-антивихрь. Промежуток времени от τ_1 до τ_4 соответствует половине джозефсоновского плазменного периода, около 250 фс.

Их скорость составляет около 10⁶ м/с. Оптический контроль несущих магнитный поток солитонов может найти приложение в терагерцовой плазмонике, устройствах хранения и передачи информации и пр.

1. A.Dienst et al., Nature Mater. 12, 535 (2013).

КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

Квантовая инженерия

Как заметил Ричард Фейнман в своей знаменитой лекции "There is plenty of room at the bottom" (1959), непрерывное уменьшение размеров электронных приборов с неизбежностью приведет к тому, что рано или поздно они будут состоять всего из нескольких атомов (а может быть даже из одного!), и это потребует разработки методик манипуляции отдельными атомами и определения их характеристик. Собственно говоря, именно поатомная сборка изначально подразумевалась под термином "нанотехнология", который позднее стали употреблять в гораздо более расширенном (и зачастую расплывчатом) смысле. К настоящему времени известны различные способы контроля вещества на атомном уровне, включая сканирующую электронную микроскопию и имплантацию единичных ионов. Изготовлен даже одноатомный транзистор, названный так потому, что в нем транспорт электронов осуществляется через один-единственный атом фосфора на кремниевой подложке (рис. 1).



Рис. 1. Одноатомный транзистор. Оранжевые и зеленые кружки – атомы кремния и фосфора, соответственно. Красные стрелки показывают направление протекания тока от источника (S) к стоку (D).

Различные аспекты этой новой области исследований, получившей название "солотроника" (sole одиночный, единственный) обсуждали на конференции "Single Dopant Semiconductor Optoelectronics", прошедшей в Сан-Франциско. Большинство докладов основывалось на материалах, толькотолько опубликованных в научной периодике или препринтах (ПерсТ уже сообщал о них). Так, A.Dzurak из Univ. of New South Wales (Австралия) рассказал о путях контроля и измерения электронных и ядерных спинов одиночных доноров фосфора в кремнии (спин-зарядовая конверсия и одноэлектронный спиновый резонанс). В одном из обсуждающихся сейчас вариантов квантового компьютера такие ядерные спины играют роль кубитов. Интерес к изолированным спинам именно в кремнии обусловлен тем, что кремний является основой современной микроэлектроники, и ничто не мешает ему сохранить лидерство при переходе от микро- к нано-. Впрочем, на кремнии свет клином не сошелся, и значительное внимание уделяется изучению одиночных спинов в других полупроводниках, а также в диэлектриках. Например, L.Besombes из Inst. Néel.

(Франция) доложил о разработке методики лазерного контроля спина S=5/2 примесного атома Mn в квантовой точке CdTe. Особой популярностью у исследователей сейчас пользуются центры азотвакансия в алмазе (NV-центры) с двумя неспаренными электронами (S=1). Интенсивность фотолюминесценции NV-центра пропорциональна числу заполнения подуровня с S₂=0, что делает возможной оптическую регистрацию спинового резонанса на одном центре даже при комнатной температуре (E.Jelezko, Univ. of Stuttgart (Германия)). Если на кончике зонда сканирующего туннельного микроскопа разместить нанокристалл алмаза с NVцентром, получится магнетометр с высоким разрешением и по координате, и по полю. Так зарождается новое направление - сканирующая квантовозондовая микроскопия.

Для квантовой информатики важны перепутанные состояния нескольких кубитов. Как следует из доклада H.Bernien, Delft Univ. of Technology (Нидерланды), спины двух NV-центров можно запутать, даже если они удалены друг от друга на несколько метров. Это достигается за счет перепутывания спиновых состояний с фотонными. Помимо квантовых вычислений, наноструктуры можно использовать и для реализации обычной классической логики. Об этом шла речь в докладе A.Heinrich, IBM (США) и J.Wiebe, Univ. of Hamburg (Германия), которые с помощью старого доброго сканирующего туннельного микроскопа (CTM) И спинполяризованного СТМ приготовили цепочки из атомов Fe на медной подложке (рис. 2) и научились определять (а при необходимости - изменять) ориентацию спинов отдельных атомов в этих цепочках.



Рис. 2. Двум вырожденным по энергии состояниям цепочки атомов с антиферромагнитной ориентацией спинов можно поставить в соответствие логические 0 и 1.

Надо полагать, что по мере дальнейшего продвижения по очерченному Р.Фейнманом маршруту нас ждет еще много открытий и сюрпризов.

По материалам заметки J. Fernandez-Rossier "Quantum Engineering", Nature Mater. **12**, 480 (2013).

Смотрим на спины в кремнии

Для нужд квантовой информатики и некоторых других приложений необходимо уметь регистрировать спины отдельных дефектов в твердых телах. К настоящему времени эта задача решена для двух типов дефектов: примесей фосфора в кремнии и центров азот-вакансия в алмазе. В первом случае

ПерсТ, 2013, том 20, выпуск 11

используется электрическая методика, а во втором – оптическая. В работе [1] австралийские физики предложили гибридный оптико-электрический подход к адресации спинов изолированных ионов эрбия в кремнии. При этом лазерный импульс возбуждает и ионизирует ион Er^{3+} , имплантированный в кремниевый одноэлектронный транзистор, который выполняет в данном случае функцию детектора заряда (см. рис.).



Схема эксперимента из работы [1].

По величине резонансной частоты импульса, при которой происходит ионизация, можно судить об электронном состоянии иона, в том числе и о его спиновом состоянии. Таким образом, авторам [1] удалось получить информацию и об электронных, и о ядерных спинах ионов Er³⁺.

1. C.Yin et al., Nature 497, 91 (2013).

ГРАФЕН

Фракталы из графена

Китайские исследователи представили интересную коллекцию образцов, полученных при обработке графена газовой смесью водород-аргон. Морфология удаленных в результате травления областей варьируется от классики до авангарда: от простых и привычных по форме правильных шестиугольников до сложных геометрических узоров-фракталов [1]. В качестве прекурсора авторы использовали обыкновенные графеновые монослои, выращенные на поверхности жидкой меди, которые затем они подвергали воздействию аргона и водорода, что и приводило к возникновению удивительных рисунков. Попутно им удалось продемонстрировать, что отношение скоростей потоков Ar/H₂ существенно влияет на конечный результат. Так, например, при соотношении 800 см³/мин / 100 см³/мин в графене образуются лишь гексагональные отверстия (рис. I), а при его постепенном увеличении до 800/20 могут проявляться фрактальные структуры, по форме напоминающие снежинки (рис. V). Очень низкие концентрации водорода (800/3) приводят к возникновению четких очертаний правильных шестиугольников (рис. IX). По мнению авторов, полученные результаты удастся в дальнейшем обобщить на более широкий класс двумерных и объемных (макроскопических) материалов. Будем надеяться, что полученные в работе [1] результаты способны не только произвести яркое впечатление, но и оказаться полезными в реальных приложениях.



Изображения (сканирующая электронная микроскопия) полученных в результате травления графена областей при различном соотношении скоростей потоков Ar/H₂: I – 800 см³/мин / 100 см³/мин, II – 800/70, III – 800/50, IV – 800/30, V – 800/20, VI – 800/15, VII – 800/10, VIII – 800/5, IX – 800/3. Масштаб шкалы 5 мкм.

М.Маслов

1. D. Geng et al., J. Am. Chem. Soc. 135, 6431 (2013).

Клоны дираковских фермионов в графеновых сверхрешетках

Зависимости продольного (а) И холловского *(b)* удельного сопротивления сверхрешетки графен/h-BN от концентрации носителей n Положительные отрицатель-И ные значения п отвечают электронам и дыркам, соответственно. Верхняя вставка: электронный спектр в первой (коричневый цвет) и второй (зеленый цвет) зонах Бриллюэна. Вторичные дираковские точки возникают на



границе зон (черный шестиугольник). Нижняя вставка: муаровый потенциал подложки, который формирует сверхрешетку (данные атомной силовой микроскопии). При воздействии периодического потенциала на квазидвумерную систему в ней формируется сверхрешетка, что приводит к изменению электронного спектра. Источником такого потенциала может, в частности, служить подложка из материала со сходной структурой, но несколько отличными межатомными расстояниями. Например, сверхрешетка наблюдалась в графене на гексагональном нитриде бора (h-BN) [1]. В работе [2] (Великобритания, Франция, Испания) группой Новоселова-Гейма детально изучены транспортные свойства сверхрешетки графен/h-BN с периодом ≈12 нм и показано, что в ней имеются дираковские точки "второго поколения", а в сильном магнитном поле возникают многочисленные точки "третьего поколения". Возможность контроля электронного спектра путем изменения взаимной ориентации графена и h-BN важна для конструирования новых устройств.

- 1. M.Yankowitz et al., Nature Phys. 8, 382 (2012).
- 2. L.A.Ponomarenko et al., Nature 497, 594 (2013).

НАНОМАТЕРИАЛЫ Кальнар консор сордани от

Кальмар помог создать градиентные нанокомпозиты

Используя знания о структуре и свойствах клюва кальмаученые из Univ. of pa, Cleveland (США) создали новые градиентные нанокомпоперспективные ЗИТЫ, для биомедицины [1]. До этого другие американские ученые из Univ. of California, Santa Barbara (США) досконально изучили клюв крупного кальмара Гумбольдта Dosidicus gigas* [2]. Материал, из



которого он состоит, является одним из самых твердых и жестких органических материалов.

С древних времен моряки рассказывали о встречах с морскими чудовищами кракенами. Поверили этим рассказам только после того, как в 1861 г. французское судно "Алектон" у Канарских островов атаковал гигантский кальмар (весом больше тонны). Захватить его не удалось, добыли только небольшой кусок ~ 20 кг, но судовой художник зарисовал кракена. Замечательный писатель и учёный-биолог Игорь Акимушкин так описывает это событие: "Вид странного животного поразил моряков. Тело у него кирпично-красное, огромное, метров шесть длиной, на голове щупальца, выпученные глаза – каждый глаз с пушечное ядро крупного калибра. И клюв! Крючковатый, он выскакивал из какой-то полости в голове и зловеше щелкал. Когда чудовишные клещи раскрывались, они, казалось, могли обхватить грот-мачту" [3].

Позднее установили, что это был гигантский глубоководный кальмар рода *Architeuthis*. По современным данным его длина (вместе со щупальцами) может достигать 18м. Глубоководные кальмары Dosidicus gigas, хоть и не гигантские, но тоже достаточно крупные – длиной до 2 метров и весом до 45 кг. Их твердый клюв "без труда прокусывает рыбью кожу и панцири крабов, протыкает насквозь даже прочные раковины двустворчатых моллюсков... Четырёх-шести килограммовые кальмары легко перекусывают проволочную леску спиннинга... Пронзённый острогой, кальмар грызёт её клювом с такой яростью, что только щепки летят. Дозидикусы охотятся на четырёхпудовых тунцов и объедают гигантскую рыбину дочиста, не трогают лишь голову" [3].

Изучив структуру и состав клюва, авторы [2] выяснили, что он состоит из волокнистой хитиновой сетки (диаметр волокна ~ 30 нм), размещенной внутри белкового материала. Ученых особенно интересовало, как обеспечивается эластичное соединение такого твердого жёсткого клюва с мягкой тканью тела кальмара. Исследования показали, что жесткость клюва, очень высокая на его остром конце, постепенно снижается по длине клюва и зависит от распределения воды, хитина, белков и плотности сшивок белков (то есть образования поперечных связей между макромолекулами). В остром конце клюва воды всего 15-20 вес. %, хитина менее 15%, а содержание белков и, соответственно, плотность ковалентных сшивок максимальны. В остальной части меньше сшивок, больше хитиновых волокон и намного больше воды (до 70 вес. %). Был получен очень важный результат – присутствие воды резко увеличивает градиент жесткости. В обезвоженном состоянии модуль упругости по длине клюва меняется всего в пределах 5-10 ГПа, а в естественном – от 0.05 до 5 ГПа (в 100 раз!). Таким образом, клюв можно рассматривать как биокомпозит, в котором градиент жесткости управляется сшивками и растет при гидратации.

Используя эти выводы и результаты своих предшествующих работ, авторы [1] разработали нанокомпозит, имитирующий материал клюва. Хитиновые волокна они заменили жесткими нанокристаллами целлюлозы CNC, а белки - полимером PVA (поливинилацетатом). СNC могут быть выделены из растений, бактерий, оболочников и представляют собой нановолокна диаметром 5-30 нм, то есть близкими по размеру к хитиновым. Авторы [1] получили их из мантии морского оболочника и функционализовали путем добавления аллильных групп. Раньше (см., например [4]) эти же учёные показали, что в сухих нанокомпозитах CNC/полимер волокна целлюлозы образуют жесткую упрочняющую сетку, при этом основную роль играют водородные связи. При гидратации композит становится гораздо мягче - вода диффундирует в белковую основу и образует конкурирующие водородные связи с CNC, разрушая сетку. Чтобы обеспечить постоянный жесткий "каркас",

ПерсТ, 2013, том 20, выпуск 11

исследователи [1] с помощью фотосшивки CNC заменили чувствительные к воде водородные связи на ковалентные. Изменяя время УФ облучения, можно управлять степенью сшивки, то есть жесткостью композита. Таким образом, ученые разработали способ получения нанокомпозитов с необходимым градиентом жесткости.



Рис. 1. Схема получения пленочных нанокомпозитов аллил-CNC/PVA с управляемой жесткостью. DMF – диметилформамид. Добавлены фотоинициатор 1 и фотосшивающий агент тетратиол 2.



Рис. 2. Вверху – кальмар Гумбольдта (*Dosidicus gigas*)на глубине 250 м (Wikipedia).

Внизу: a, b – клюв кальмара *Dosidicus gigas* и SEM изображение хитиновой волокнистой сетки [2]; с – сравнение нового нанокомпозита с биомоделью [1].

На рис. 2с новый нанокомпозит сравнен с биомоделью – клювом кальмара. Основное вещество в биомодели – белки, в синтезированном нанокомпозите – полимер PVA. Вместо хитинового наполнителя используются нановолокна аллил-CNC. В отличие от биомодели в синтезированном нанокомпозите происходит образование поперечных связей не в матриксе, а только между макромолекулами волокнистого наполнителя аллил-CNC.

В сухом состоянии механические свойства образцов "сшитого" и "несшитого" нанокомпозита очень близки из-за наличия жесткого каркаса СNC. Однако после воздействия воды, которая "отключает" нековалентные СNC взаимодействия, наблюдаются резкие отличия. Так, для влажной пленки 20 вес.% CNC/PVA модуль упругости всего ~ 60 МПа, но 20минутная фотосшивка увеличивает его до 300 МПа.

Возможность получения пленок с градиентом механических свойств проиллюстрирована на рис. 3. Верхнюю пленку облучали неравномерно с использованием сдвигаемой фотомаски (время экспозиции 0, 8, 12 и 20 мин для разных отрезков); нижнюю – равномерно в течение 4 мин.



Рис. 3. Вверху – полоска пленки с плавным изменением жесткости по длине. Внизу – равномерно облученная в течение 4 мин пленка.

Авторы считают, что градиентные нанокомпозиты найдут широкое применение там, где требуется внедрение жестких имплантов в мягкие ткани – для создания протезов, внутрикорковых микроэлектродов, датчиков глюкозы для диабетиков и др. Сейчас исследователи ищут способы увеличения градиента жесткости. Возможно, помогут виниловые полимеры, способные обеспечить дополнительные сшивки внутри белковой матрицы и сшивки CNC-белок.

О.Алексеева

3. И.И. Акимушкин. "Приматы моря", М.: Гео-графгиз, 1963 г.

4. J.R.Capadona et al., Science 319, 1370 (2008).

МАГНИТЫ

Может ли магнит управлять зарождением жизни

При исследовании селективного синтеза "левого" и "правого" бутанола авторы работы [1] смогли приоткрыть новую страницу (а может и новую главу) химии, в которой хиральная селективность управляется спиновой поляризацией электронов, участвующих в химической реакции. Заодно, похоже, стала проясняться причина, по которой биологические объекты являются хиральными. Авторы предположили, что избирательное действие на химический синтез органических материалов могут оказывать потоки спин-поляризованных вторичных электронов, которые участвуют в химических реакциях и, в зависимости от спиновой поляризации, могут способствовать или препятствовать образованию левых (S) или правых (R) энантиомеров. Для возникновения таких потоков электронов достаточно, чтобы реакция происходила на магнитной подложке, из которой с помощью света, либо с помощью других (первичных) электронов выбивались бы спин-поляризованные вторичные электроны (для железа спиновая поляризация достигает 70%). По мнению авторов в природе такие "подложки" могут часто встречаться. В частности, метеориты, которые приносят нам энантиомеры, состоят в основном из железа. Все эти причины заставили провести модельный эксперимент, в котором в качестве подложки был выбран пермаллой (Fe_{0.2}Ni_{0.8}), а в качестве химической реакции с участием энантиомеров был произведен электронно-стимулированный фотолиз хирального бутанола (см. рис. 1 на врезке).



Рис. 1. Рентгеновский фотоэлектронный спектр (РФЭС) С 1s (R)-2-бутанола, адсорбированного на пермаллое при 90К на старте фотолиза. Пунктиром обозначены компоненты – закрашенная область представляет С-О пик, который прямо означает долю хирального углерода. На врезках показано строение левого и правого бутанола.

В качестве индикатора присутствия хирального бутанола использовали площадь С-О линии в спектрах рентгеновской фотоэлектронной спектроско-

^{*} Глубоководные кальмары Dosidicus gigas обычно обитают в той части Тихого океана, где проходит течение Гумбольдта, отсюда и название "кальмары Гумбольдта". За способность благодаря клеткам-хроматофорам практически мгновенно менять окраску от белой до красно-фиолетовой их еще называют "красными дьяволами".

^{1.} J.D.Fox et al., J. Am. Chem. Soc. 135, 5167 (2013).

^{2.} A.Miserez et al., Science 319, 1816 (2008).

пии (РФЭС) (рис. 1). Величина правого плеча спектра однозначно позволяла установить долю правых и левых энантиомеров.



Рис. 2. Серия РФЭС спектров (R)-2-бутанола, адсорбированного на пермаллое. Спектры получены последовательно в процессе облучения электронами 1190 эВ. На вставке показана площадь С-О пика как функция времени облучения и ее аппроксимация экспонентой.

Далее в процессе фотолиза измеряли зависимость интенсивности С-О пика как функции времени (рис. 2). Из кинетики убывания пика в процессе фотолиза извлекалась константа времени т и проводилось ее сравнение для случаев с различной спиновой поляризацией вторичных электронов. Поляризация электронов управлялась рентгеновским излучением, выбивающим электроны из подложки, направленным либо вдоль намагниченности подложки ("+" намагниченность), либо в противоположном направлении ("–" намагниченность). Результаты этого сравнения показаны на рис. 3.



Рис. 3. Квадратики – точки для "+" намагниченности подложки, кружки – точки для "–" намагниченности подложки: (a) (S)-2-бутанол, (b) (R)-2-бутанол. По горизонтальной оси отложен номер эксперимента, проводимого многократно.

Из рис. 3 видно, что постоянная времени реакции зависит от намагниченности подложки и, следовательно, от спиновой поляризации вторичных электронов, вылетающих из нее. В частности, для "левого" бутанола видно, что изменения знака спиновой поляризации меняет на 10% постоянную времени. Тоже самое (но в противоположном направлении) происходит для "правого" бутанола (рис.3).

Для объяснения обнаруженного эффекта авторы апеллируют к тому, что существует асимметрия рассеяния продольно поляризованных электронов хиральными молекулами по сравнению с изотропными (рацемическими) молекулами [2, 3]. Поскольку адсорбированные молекулы избирательно рассеивают вторичные электроны, в зависимости от их спиновой поляризации, то наслоение молекул одинаковой хиральности будет со временем только усиливать селективность рассеяния, а хиральный слой одного знака будет продолжать расти. Таким образом, залетевший к нам метеорит, пишут авторы, будет способствовать зарождению хиральности и появлению энантиомеров одного знака... Как будто у нас на Земле своего железа мало...

О.Коплак

- 1. R.A.Rosenberg et al., Phys. Rev. Lett. 101,
- 178301 (2008).
- 2. M.Musigmann et al., J. Phys. B 34, 2679 (2001).
- 3. K.Ray et al., Science 283, 814 (1999).

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ Синтез многослойных УНТ определенной

геометрии

Для успешной реализации уникальных физикохимических свойств углеродных нанотрубок (УНТ) необходимо научиться синтезировать в макроскопических количествах нанотрубки определенной геометрии, которая определяется диаметром нанотрубки и числом слоев в ней. Несмотря на усилия многочисленных групп, направленные на решение этой задачи, до сих пор не разработано достаточно эффективного метода синтеза УНТ с заданными геометрическими параметрами. Однако недавно группа исследователей из École Centrale Paris (Франция) достигла определенного прогресса, продемонстрировав относительно простую процедуру синтеза УНТ с заданными параметрами, основанную на методе химического осаждения паров (CVD) [1]. Согласно этому подходу, исходный массив вертикально ориентированных УНТ диаметром около 14 нм и высотой около 350 мкм, выращенный на кварцевой пластине площадью 1 см², помещают в кварцевую трубку реактора CVD, имеющую длину 1200 мм и диаметр 45 мм. Затем с целью стабилизации системы реактор в течение 10 мин выдерживают в атмосфере Ar + H_2 (7:3) при температуре 800 либо 850°С. В результате последующего впрыскивания в систему смеси ксилола C₆H₄(CH₃)₂ (0.2 мл/мин) с ацетиленом С₂Н₂ (0.05 мл/мин) в течение

5-20 мин происходит осаждение графена. Это приводит к увеличению диаметра нанотрубок.



Динамика возрастания диаметра УНТ в процессе осаждения графена, измеренная с помощью сканирующего электронного микроскопа, показана на рисунке. Как видно, диаметр УНТ практически линейно зависит от длительности осаждения графена. Измерения показывают, что рост диаметра УНТ сопровождается пропорциональным уменьшением среднего расстояния между нанотрубками, что указывает на сохранение плотности УНТ в массиве. Результаты измерений спектров комбинационного рассеяния исходных УНТ и УНТ увеличенного диаметра показывают, что в процессе увеличения диаметра нанотрубок происходит некоторое снижение их степени упорядочения.

Оцененная скорость роста диаметра УНТ в процессе осаждения графена (примерно 4.7 нм/мин), соответствует скорости увеличения числа слоев - 7 слоев/мин. Представляется парадоксальным сохранение скорости роста диаметра УНТ в процессе осаждения графена при неизменной скорости подачи углеводородов (ксилол + ацетилен), поскольку по мере увеличения диаметра нанотрубки для сохранения скорости роста на одном уровне требуется непрерывное увеличение подачи углерода. Однако расчеты показывают, что количество подаваемого в реактор углерода на много порядков превышает необходимое для обеспечения измеренной скорости роста диаметра. Это указывает на сложный механизм увеличения диаметра УНТ в процессе осаждения графена, который не сводится к однонаправленной химической реакции. В частности, определенную роль может играть обратный процесс газификации углерода, образующего УНТ, в результате реакции с водородом. Во всяком случае, результаты, полученные в данной работе, указывают на возможность получения массива УНТ любого заданного (достаточно большого) диаметра с заданным числом слоев.

А.Елецкий

1. Y. Lin et al., Chem. Phys. Lett. 554, 137 (2012).

МИКРОТЕХНОЛОГИИ

Метаповерхность Гюйгенса

Более трехсот лет назад Христиан Гюйгенс сформулировал свой знаменитый принцип, согласно которому каждая точка поверхности, до которой доходит волна, становится источником вторичных волн. Поскольку данная поверхность являлась умозрительной и не соответствовала никакой реальной поверхности раздела сред, то обратная волна при построениях Гюйгенса полагалась отсутствующей (утверждение, обоснованное позднее Френелем с привлечением представлений об интерференции волн). Если бы каким-то образом можно было бы повлиять на источники вторичных волн, не породив при этом обратную волну, то появилась бы возможность управления фронтом световой волны (рис. 1). Однако любой материальный объект, воздействующий на свет, с неизбежностью свет и отражает, и мечта об управлении светом без паразитного рассеяния, казалось бы, неосуществима.

Как показали ученые из Univ. of Michigan (США) [1], такое все-таки возможно с использованием не простых, а *метаматериалов* (от греч. "*мета*" – за пределами, о метаматериалах ранее писалось в ПерсТе [2]). Свое изобретение они назвали метаповерхностью Гюйгенса.



Рис. 1. Оптические элементы: а – традиционные линзы, принцип действия которых основан на использовании фазовых задержек при прохождении через толщу материала; b – метаповерхность Гюйгенса позволяет достигать того же самого, контролируя отклик поверхности из метаматериала на приходящую волну (J_E – ток смещения и J_M – индукционный ток) [3].

Роль источников вторичных волн играют токи, возникающие в метаматериале под действием падающей волны: в работе [1] их называют "магнитными" и "электрическими" токами. Речь не идет, конечно же, о движении свободных зарядов и тем более, магнитных монополей. Так, довольно неудачно, поименованы обыкновенные индукционные токи и токи смещения, вызываемые, соответственно, переменными магнитным и электрическим полями.

Метаматериал представляет собой полоски из армированной стеклом керамики (рис. 2), на которые с двух сторон нанесены конфигурации медных проводов, обеспечивающие отклик на магнитную и электрическую составляющую ТМ-поляризованной волны (т.е. магнитное поле в падающей волне направлено вдоль оси Z) с частотой 10ГГц. Авторами [1] было продемонстрировано аномальное преломление на 45 градусов при нормальном падении волны, а также преобразование гауссова пучка в пучок с распределением амплитуды электромагнитного поля по функции Бесселя.



Рис. 2. Поверхность Гюйгенса из метаматериала. Конфигурации, выделенные красными прямоугольниками, периодически повторены 12 раз. а – Общий вид метаматериала (направление вдоль оси х – нормаль к метаповерхности Гюйгенса); b – нанесенная на верхнюю сторону керамической подложки конфигурация из проводящих дорожек, которая обеспечивает отклик на электрическое поле; с – на нижней поверхности керамической подложки расположены резонаторы из проводящих колец с прорезями, в которых возникают индукционные токи под действием магнитного поля [1]. В практическом плане метаповерхность Гюйгенса можно использовать в стелс-технологиях и всюду, где требуется изменять форму волнового фронта или поляризацию электромагнитного излучения.

А. Пятаков

1. C.Pfeiffer, A.Grbic, Phys. Rev. Lett. **110**, 197401 (2013).

2. <u>ПерсТ 20</u>, вып. 4, с. 5 (2013); <u>ПерсТ 18</u>, вып. <u>11/12, с. 8 (2011)</u>; <u>ПерсТ 17</u>, вып. 24, с. 3 (2010). 3. Alu A., Physics 6, 53 (2013)

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

Главный редактор: И.Чугуева, e-mail: <u>irina@issp.ras.ru</u> Научные редакторы К.Кугель, Ю.Метлин В подготовке выпуска принимали участие О.Алексеева, А.Елецкий, О.Коплак, М.Маслов, Л.Опенов, А.Пятаков Выпускающий редактор: И.Фурлетова Адрес редакции: 119296 Москва, Ленинский проспект, 64^a