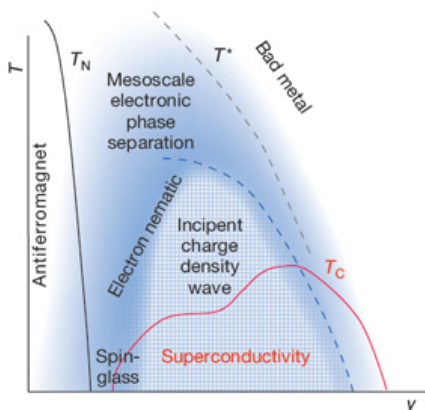


В этом выпуске:

## СВЕРХПРОВОДНИКИ

### Конкуренция сверхпроводящего и зарядового порядка в $YBa_2Cu_3O_{6+y}$

Вскоре после открытия в 1986 г. купратных ВТСП сформировалось мнение, что ключ к феномену высокотемпературной сверхпроводимости надо искать в близости сверхпроводящей фазы к фазе антиферромагнитного моттовского диэлектрика (в отсутствие допирования) и фазе “плохого металла” (при  $T > T_c$ ). Долгое время на сообщения о наблюдении в купратах других (отличных от сверхпроводящего и антиферромагнитного) форм электронного порядка (например, страйпового и нематического) смотрели сквозь пальцы: эти типы упорядочения считались “побочными”, присущими только некоторым ВТСП, никак не связанными со сверхпроводимостью и лишь затуманивающими общую картину. Но ситуация постепенно меняется.



Схематическая фазовая диаграмма ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{6+y}$ . Здесь  $T_c$  — температура сверхпроводящего перехода,  $T_N$  — температура антиферромагнитного перехода,  $T^*$  — температура формирования псевдощели.

В работах [1, 2], исследуя дифракцию рентгеновских лучей на кристаллах  $YBa_2Cu_3O_{6+y}$ , две группы независимо друг от друга пришли к выводу о существовании в слоях  $CuO_2$  флуктуирующих волн зарядовой плотности (CDW), которые ранее наблюдались только в ВТСП La-124 и считались специфической особенностью этого семейства.

Температура, при которой появляются CDW, меньше температуры формирования псевдощели, но выше  $T_c$ , причем CDW сохраняются и в сверхпроводящем состоянии, хотя их корреляционная длина  $\xi$  при охлаждении ниже  $T_c$  резко уменьшается, то есть CDW-порядок ослабевает. Примечательно, что перпендикулярное слоям  $CuO_2$  магнитное поле с  $H = 17$  Тл не влияет на CDW при  $T > T_c$  ( $\xi$  не зависит от  $H$ ), тогда как при  $T < T_c$  наряду с подавлением сверхпроводимости имеет место существенное увеличение  $\xi$ , то есть усиление CDW-порядка. Это говорит о том, что сверхпроводящий и CDW параметры порядка не просто конкурируют друг с другом, а тесно взаимосвязаны. Не исключено, что CDW имеют какое-то отношение к механизму куперовского спаривания. Представляет также интерес вопрос о том, что первично: CDW или псевдощель? Образуется ли псевдощель благодаря наличию локального CDW-порядка или же, наоборот, CDW возникают на фоне развитых псевдощелевых корреляций? А вообще, не очень большое отличие друг от друга трех характерных температур ( $T_c$ ,  $T^*$ ,  $T_{CDW}$ ) наводит на мысль о том, что и сверхпрово-

И далее ...

- 2 Джозефсоновский тепловой интерферометр

## ГРАФЕН

- 2 Хлорографен
- Настройка диэлектрической щели в графене

## НАНОМАТЕРИАЛЫ

- 3 Крылья бабочек и фотонные кристаллы

## НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАОЭЛЕКТРОНИКА

- 5 Златые кудри — уже не метафора
- 6 НаноАрт
- 7 Холодный полевой эмиттер с аномально высокими плотностью тока и стабильностью
- 8 Измерение электрического сопротивления УНТ и их контакта

## СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

- 9 Синхротронная инфракрасная и терагерцовая спектроскопия сильно коррелированных электронных систем

дящая, и псевдощелевая, и CDW фазы возникают из какого-то одного родительского “прасостояния”. Если это действительно так, то неудивительно, что соответствующие параметры порядка оказываются “перепутанными” между собой.

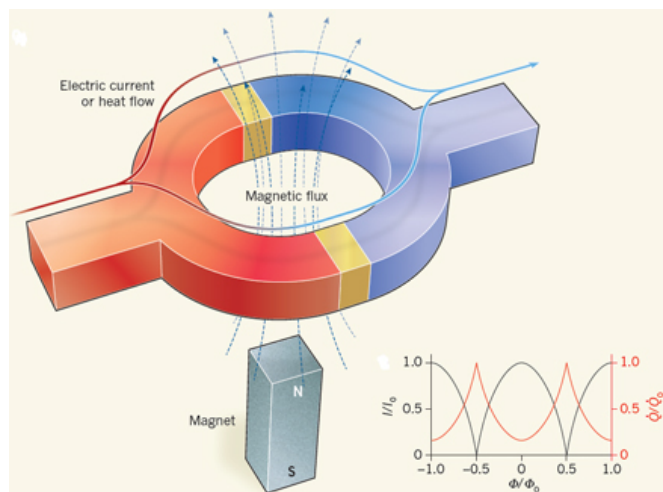
Л. Опенов

1. J.Chang et al., *Nature Phys.* **8**, 871 (2012).

2. G.Chiringhelli et al., *Science* **337**, 821 (2012).

### Джозефсоновский тепловой интерферометр

Эффект Джозефсона представляет собой одно из наиболее ярких проявлений квантовой когерентности на макроскопическом уровне. Он лежит в основе “электронных интерферометров” – СКВИДов (сверхпроводниковых квантовых интерференционных устройств). Когерентность проявляется в наличии у волновой функции куперовских пар определенной фазы, а если два разделенных туннельными барьерами (джозефсоновскими контактами) сверхпроводника образуют замкнутый контур, то ток через него зависит от разности между фазами их волновых функций и поэтому может изменяться магнитным полем. Так как электропроводность металла тесно связана с его теплопроводностью, то можно ожидать, что тепловые потоки, вызванные током куперовских пар, будут интерферировать. Такие интерференционные эффекты, предсказанные теоретически около 40 лет назад, недавно действительно были обнаружены в работе [1] итальянских физиков, которые, в частности, зарегистрировали осцилляции теплового потока как функции магнитного поля (см. рис.).



Интерферировать может не только электрический ток, но и поток тепла.

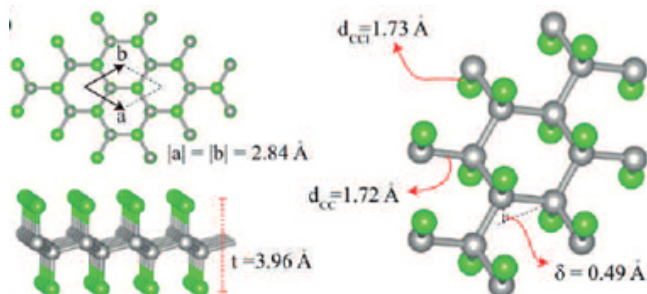
Интересно, что “тепловая интерференция” дает возможность передавать энергию в направлении, противоположном перепаду температур. Когерентный перенос тепла в твердотельных наноструктурах может оказаться полезным для ряда приложений.

1. F.Giazotto, M.J.Martinez-Perez, *Nature* **492**, 401 (2012).

## ГРАФЕН

### Хлорографен

Химическая модификация графена (окисление, гидрирование, фторирование и пр.) позволяет не только изменять его электронные и оптические свойства, но и получать новые материалы (например, графан CH). Некоторые из этих материалов (тот же графан) были сначала предсказаны теоретически и лишь затем синтезированы. Очередное предсказание сделано в работе [1]: расчеты из первых принципов в рамках теории функционала плотности (DFT) показали, что должен существовать еще и хлорографен CCl – полностью хлорированный монослой графена, в котором каждый атом углерода соединен ковалентной связью с одним атомом хлора, причем атомы хлора, чередуясь, располагаются по обе стороны от плоскости монослоя (см. рис.), как атомы водорода в графене и атомы фтора во фторографене.



Структура хлорографена CCl: серые и зеленые шарики – атомы углерода и хлора, соответственно;  $\delta$  – поперечное смещение атомов углерода из плоскости исходного монослоя графена.

Все фоновые частоты хлорографена действительны, то есть он устойчив при  $T=0$ . Энергия, которая требуется для отрыва одного атома хлора, довольно велика (1.28 эВ), поэтому можно ожидать, что устойчивость сохранится и при конечной температуре, вплоть до комнатной. Хлорографен – немагнитный полупроводник с прямой щелью шириной в 1.21 эВ. В принципе, он мог бы найти практическое применение, но двустороннее хлорирование препятствует его изготовлению на твердой подложке, а “свободный” (suspended) хлорографен представляет интерес разве что для фундаментальных исследований. Если же все атомы хлора располагаются с одной стороны от графенового монослоя, то хлорографен становится нестабильным в силу ассоциации атомов хлора в молекулы  $Cl_2$  и последующей их десорбции.

Л. Опенов

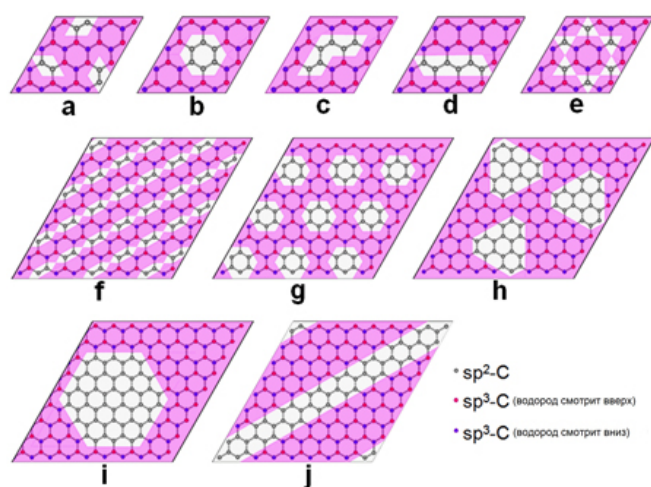
1. H.Sahin, S.Ciraci, *J. Phys. Chem. C* **116**, 24075 (2012).

### Настройка диэлектрической щели в графене

Развитие экспериментальных методов регулирования ширины диэлектрической щели в таком материале как графен является сегодня важной фундаментальной задачей. Ведь это позволит использо-

ПерсТ, 2012, том 19, выпуск 24

вать его практически в любой сфере современной науки и техники: от транзисторов, оптоэлектроники и фотовольтаики до ультратонких изоляторов. Хорошо известно, что если чистый графен является бесщелевым полупроводником, то полностью гидрированный графен – графан – обладает достаточно большой диэлектрической щелью, около пяти с половиной электрон-вольт. Таким образом, прослеживается прямое влияние допирования образцов графена атомами водорода на их электронные свойства. В работе [1] авторам удалось сформулировать следующий простой принцип: ширина диэлектрической щели гидридов графена увеличивается с числом немагнитных  $sp^2$ -субструктур, формирующих графеновую плоскость. Под  $sp^2$ -субструктурами понимаются изолированные  $sp^2$ -области конечных размеров, полностью окруженные  $sp^3$ -углеродными атомами (см. рис.).



Схематическое изображение фрагментов гидридов графена: содержание водорода в образцах составляет 81.2% (a–e) и 66.7% (f–i).

Ширина диэлектрической щели и число  $sp^2$ -субструктур: a - 4.29 эВ и 3; b - 3.95 эВ и 1; c - 2.44 эВ и 1; d - 2.42 эВ и 1; e - 1.76 эВ и 0; f - 3.80 эВ и 27; g - 3.63 эВ и 9; h - 2.96 эВ и 3; i - 1.73 эВ и 1; j - 1.67 эВ и 0.

Согласно данному утверждению для открытия внушительной диэлектрической щели в образце необходимо при заданном покрытии графеновой плоскости атомами водорода максимизировать число таких немагнитных  $sp^2$ -субструктур. Свою точку зрения авторы подтвердили рядом теоретических расчетов для целого набора различных наноструктур (см. рис.) с использованием мощных вычислительных пакетов SIESTA и CASTEP. Полученные результаты свидетельствуют о том, что диэлектрическая щель в графене может быть с легкостью настроена от 0 до 4.6 эВ при содержании водорода в образцах от 0% до 25%. Дальнейшее допирование атомами водорода (от 25% до 100%) изменяет щель лишь незначительно: от 4.6 до 5.2 эВ. В конечном итоге, посредством гидрирования графена с учетом сформулированных в работе [1] положений станет возможным проектировать и синтезировать функ-

циональные наноматериалы на основе графеновых полупроводников и диэлектриков.

М. Маслов

1. X.Gao et al., Chem. Phys. Lett. 555, 1 (2013).

## НАНОМАТЕРИАЛЫ

### Крылья бабочек и фотонные кристаллы



Живая природа вдохновляет ученых на создание новых функциональных материалов. Последние 10 лет

особое внимание привлекают биофотонные структуры. Интерференция, дифракция и рассеяние света на элементах этих структур с разными показателями преломления приводят к появлению так называемой “структурной” окраски. Классический пример 3D-фотонного кристалла – природный опал. Его структура представляет собой ГЦК решетку из  $SiO_2$  сфер размерами от 200 до 1000 нм. Поры между сферами заполнены аморфным кремнеземом с примесями или водой, солями, оксидами и т.д. Другой пример – синие птицы, которые всё-таки существуют. Окраска оперения возникает благодаря 3D-аморфным биофотонным наноструктурам из керамики и воздуха (об этом недавно рассказывалось в ПерсТе [1]).

Заметим, что биоматериалы в природе, как правило, несут сразу несколько функций. Например, микро/наноструктура крыльев бабочек рода *Morpho* (некоторые из них показаны на фотографии) обеспечивает не только блестящую голубую или переливчатую окраску, но и супергидрофобность (и защиту от дождя, и самоочистку поверхности). Детальному изучению крыльев этих бабочек посвящено довольно много работ, например [2,3]. Исследователи выяснили, что чешуйки крыльев имеют структуру инвертированного опала, то есть место сфер занимают ячейки с воздухом, между которыми находятся хитиновые перегородки (рис. 1).

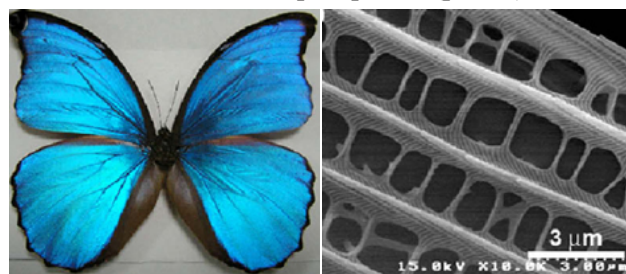


Рис.1. Оптическая фотография бабочки *Morpho* и SEM изображение микроструктуры крыльев [3]

Гидрофобность, как и в “эффекте лотоса”, обусловлена микро/наноструктурой поверхности [2]. Лист лотоса покрыт микробугорками с огромным количеством нановолосков, а поверхность внешнего



слоя крыла бабочки – нанонеровностями (продольными ребрами на чешуйках). Это не влияет на оптические свойства, которые определяются многослойной ячеистой микро/наноструктурой.

В предновогоднем номере ПерсТа, сделаем небольшое отступление, и окунемся в сказку... Точнее, в роман-сказку, как назвал своё произведение “В стране дремучих трав” В.Г. Брагин. Впервые книга вышла в 1948 г. и, к счастью, издается до сих пор. Помните, герои романа уменьшились до размера муравьев и попали в Страну дремучих трав. Один из них, Сергей Думчев, прожил там 40 лет, изучая жизнь насекомых! Другому, Григорию, удалось отыскать его и вернуть в мир людей.

И вот, вернувшись, Григорий стал рассказывать московскому физику Калганову, что Думчев в Стране дремучих трав привел его к своему летнему дому, и Григорий остановился, изумленный красками забора. “Забор был сложен из крыльев обычных бабочек. И этот забор переливался и горел красками необычайной яркости и красоты, а Думчев сказал, что крылышки эти природой не окрашены, что состоят они из бесцветных прозрачных чешуек... Это не краски из бадьи маляра, здесь не химия и не пигменты! Это краски вечные, немеркнущие, это такие, над которыми не властно время!” И физик Калганов с живостью отозвался: “И все же здесь правильный подсказ, тонкое наблюдение. Ваш Думчев выбрал те крылышки, в которых луч света – один только луч света! – создает чарующую окраску. Краски... краски из луча света, проходящего через тончайшие, прозрачные чешуйки... Никогда еще человек не применял таких. Я учту наблюдение Думчева. Но наш институт поищет пленки попрочнее, чем чешуйки.” И Калганов сумел получить нужный сверхпрочный прозрачный состав из особой пластмассы...

Прошло больше 60 лет... Ученые из Univ. of Pennsylvania (США) [4] “по мотивам” крыльев бабочки методом голографической литографии синтезировали из полимера ероху-POSS сверкающую пленку 3D фотонного кристалла (рис. 2).

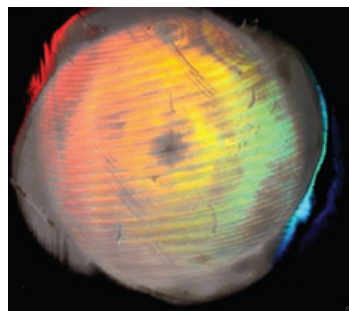


Рис. 2. Структурная окраска синтезированной пленки.

С помощью дополнительной обработки они сделали её гидрофобной (правда, о прочности авторы умалчивают).

SEM изображение полученного алмазоподобного фотонного кристалла представлено на рис. 3 (вид сверху). Показана также структура полимера ероху-POSS (эпокси-полиэдрического олигомерного силсесквиоксана), использованного в качестве фоторезиста.

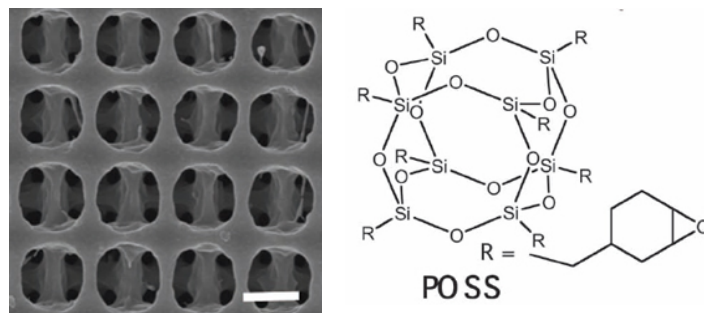


Рис. 3. SEM изображение 3D алмазоподобного фотонного кристалла (вид сверху, шкала 2 мкм) и структура полимера ероху-POSS (R – органический радикал)

В зависимости от того, какие растворители применяли при проявлении и последующей обработке, получали гладкую или шероховатую (в разной степени) поверхность (рис. 4). Размер неровностей в диапазоне 40-120 нм. Авторы выяснили, что важную роль играет раствор для промывания. Развитая поверхность формируется при использовании слабого, “плохого” растворителя (этанола или воды) – в нем сегменты полимерной цепочки между точками сшивки “съёживаются” в наноглобулы (образец, показанный на рис. 4 внизу, промывали водой).

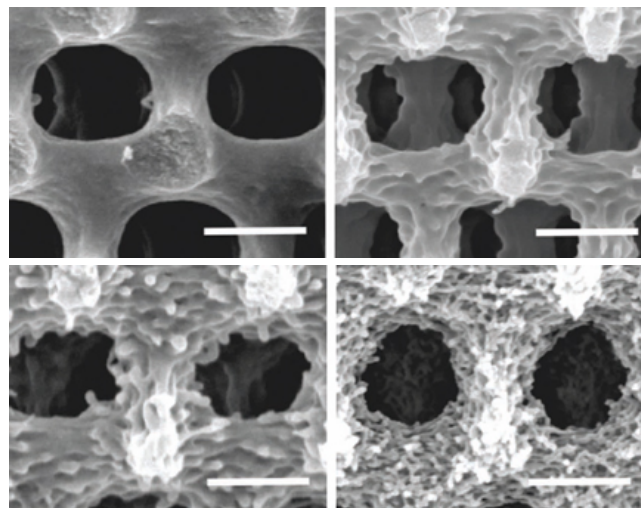


Рис. 4. Алмазоподобные фотонные кристаллы с разной степенью шероховатости поверхности, полученные из ероху-POSS методом голографической литографии. (SEM изображения сечений).

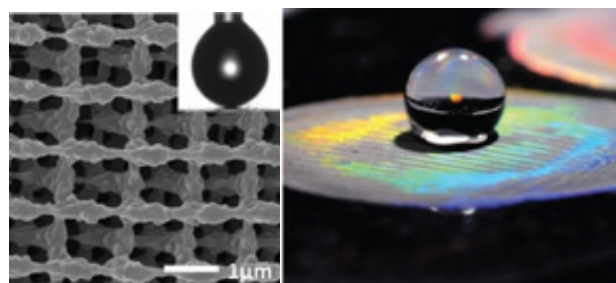


Рис. 5. Смачиваемость образца с шероховатой поверхностью после нанесения слоя фторсилана. Краевой угол смачивания равен  $161.4^\circ$ .

Чтобы обеспечить гидрофобность поверхности, авторы обработали структуры в кислородной плазме, а затем нанесли тонкий слой материала с низкой поверхностной энергией (фторсилан). Образцы ста-

ли гидрофобными, а экземпляры с наиболее развитой поверхностью – супергидрофобными. На рис. 5 показана структура такого образца и приведена фотография капли воды на его поверхности.

Развитая поверхность полученных структур обеспечивает хорошую равномерную адсорбцию функциональных материалов. Авторы подтвердили это экспериментально на примере красителей. При этом поверхность остается супергидрофобной. Таким образом, материал можно использовать для создания катализаторов, различных сенсоров и др.

Супергидрофобные наноструктуры синтезировали и раньше, в том числе из органосиланов (см., например, *ПерсТ* [5]). Оригинальность работы [4] заключается в том, что полученная микро/наноструктура позволяет сочетать в одном материале свойства фотонного кристалла и супергидрофобность. Это очень важно для создания оптических устройств, которые всегда будут иметь сухую и чистую поверхность. Исследователи уже получили грант на создание покрытий панелей солнечных батарей [6]. Кроме того, они надеются использовать новый материал для невыцветающей наружной отделки зданий. И хотя они вряд ли читали книгу “В стране дремучих трав”, но мечтают так же, как мечтал Сергей Думчев: “Пусть у людей зацветут и засверкают дома, улицы и города всеми цветами радуги. Вот так, как играют на солнце красками и переливаются прихотливыми оттенками крылья бабочек!”

О.Алексеева

1. [ПерсТ 19, вып. 21, с.3 \(2012\).](#)
2. Z.-Z.Gu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 894 (2003).
3. S.-H.Kang et al., *Current Appl. Phys.* **10**, 625 (2010)
4. J.Li et al., *Adv. Funct. Mater.* **22**, 2980 (2012).
5. [ПерсТ 18, вып. 15/16, с. 5 \(2011\).](#)
6. <http://www.upenn.edu>

## НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОЭЛЕКТРОНИКА

### *Златые кудри – уже не метафора*

Как повествуют мифы, герои древности ради золотого руна готовы были на самые рискованные предприятия (рис. 1а), а златовласые красавицы становились причиной затяжных войн: хотя Гомер в “Илиаде” и не говорит об этом прямо, но “лепокудрая” Елена Прекрасная неизменно представляется обладательницей пышных золотых волос, подобных тем, что греки наделяли Афродите и Аполлона. В Новом году нанотехнологов и всех женщин ждет приятный сюрприз: отныне благодаря французским ученым, научившимся растить золотые наночастицы непосредственно внутри волоса, эпитет “златовласый” перестает быть только лишь красивой фигурой речи [1].



Рис. 1. Античные сюжеты: а – Ясон возвращается с золотым руном; б – покраска волос; в – ваза Ликурга.

Следует сказать, что идея с наночастицами в волосах имеет долгую предысторию, начинающуюся также в античности. До наших дней дошел рецепт окраски волос в черный цвет смесью из оксида свинца (PbO), гашеной извести (Ca(OH)<sub>2</sub>) и воды (рис. 1б). Как выяснили уже в новом столетии [2], в результате химической реакции красящего состава с основным белком волос – кератином, в микрополостях волоса, игравших роль нанореакторов, образовывались частицы PbS. Также, того не сознавая, древние мастера использовали наночастицы золота для создания насыщенных красных и пурпурных тонов сначала в декоративных сосудах (рис. 1в), а позже в стеклах витражей. Под действием света в наночастицах золота возбуждались поверхностные плазмон-поляритонные моды, что приводило к интенсивному поглощению лучей сине-зеленой части спектра. Наконец, совсем недавно в лаборатории было получено и “золотое руно” – наночастицы золота были выращены в овечьей шерсти [3], так что работа французских ученых, в которой они растили наночастицы золота в человеческом волосе [1], выглядит закономерным итогом многовековой деятельности.

Для этой цели использовали щелочной раствор соли золота HAuCl<sub>4</sub>. Седые волосы окрашивались в цвета от светло-золотистого до насыщенного бронзового (рис. 2а). Правда, процедура требует изрядного терпения, поскольку первые изменения в цвете начинаются лишь на седьмой час.

Исследование под микроскопом среза волоса при естественном освещении рис. 2б, в и фотолюминесценции в синих лучах (рис. 2г) позволяет отследить динамику образования золотых частиц.

Непосредственно “увидеть” частицы удается только с помощью электронного микроскопа (рис. 3). Частицы образуются как в оболочке волоса (кутикуле), так и во внутренней его части – кортексе. Причем в кортексе они, располагаясь в промежутках между кератиновыми микроволокнами, образуют квази-гексагональную структуру с периодом около 10 нм. Диаметр частиц (2-3 нм для кутикулы и менее 2 нм для кортекса) ограничен размерами этих естественных нанореакторов.



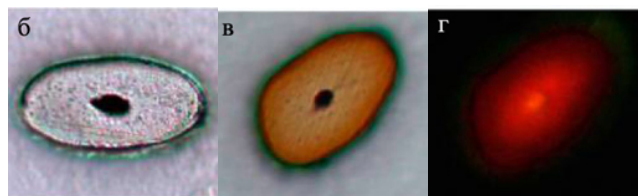
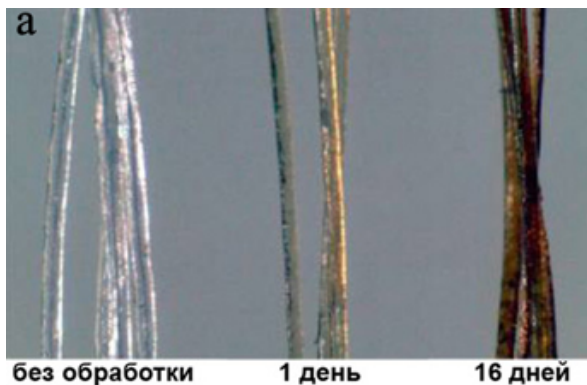


Рис. 2. *а* – Цвет волос до обработки, через день и на 16-ый день покраски; *б* – изображение в микроскопе сечения волоса до обработки; *в* – то же сечение на 16-ый день; *г* – красное свечение волоса в синих лучах.

Дополнительные эксперименты с заранее приготовленными наночастицами приводили лишь к осаждению частиц на поверхности без проникновения их внутрь. В отличие от ранее описанных опытов, цвет волос в этом случае не был стойким и “линял” при мойке волос. Все это лишний раз доказывает, что наблюдаемые ранее наночастицы образовались внутри самого волоса.

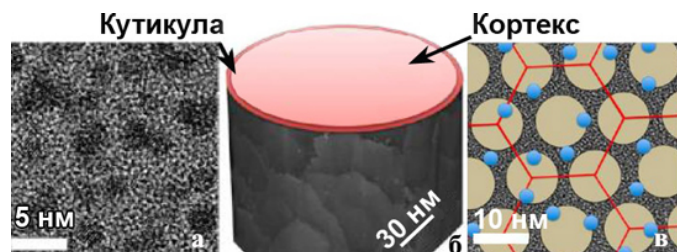


Рис. 3. *а* – Наночастицы золота в кутикуле волоса, визуализированные в растровом просвечивающем электронном микроскопе; *б* – строение волоса (комбинация изображения в растровом электронном микроскопе и схематического изображения среза волоса); *в* – квазигексагональная решетка наночастиц (голубые кружки), образовавшихся между микроволокнами волоса (бежевые круги).

Стоит отметить, что практическое значение разработанного технологического процесса не только в изобретении водостойкой краски для волос, но и в появлении нового биокompозитного материала, сочетающего в себе механические свойства волоса с химическими и оптическими свойствами золотых наночастиц, который может найти применение в биологии и химии.

А. Пятаков

1. *Sh.D.Haveli et al., Nano Lett. 12, 6212 (2012).*
2. *P.Walter, et al., Nano Lett. 6, 2215 (2006).*
3. *Johnston et al., Gold Bulletin 44, 85 (2011).*

## НаноАрт

Наскальная живопись, орнаменты на каменных плитах и кусках оленьих рогов, статуэтки из камня и кости, которые появились благодаря стараниям *Homo sapiens* еще во времена палеолита, конечно, трудно назвать высоким искусством. Однако все это было способом познания окружающего мира и проявлением художественного инстинкта. Спустя время люди научились не только передавать зрительные образы посредством нанесения красок на твердую или гибкую поверхность, но и создавать скульптуры микро- и наноразмеров под действием химических или физических процессов обработки материалов, фотографированием полученных нанобразов с помощью электронного микроскопа и обработкой черно-белых фотографий в графическом редакторе. Этот современный визуальный вид искусства называется НаноАртом. Пособием развития нанотехнологий теперь можно легко заглянуть в глубинный слой веществ, ставший предметом творческого вдохновения для многих художников. Их творения – это необычайно удивительные по своей красоте и необычности молекулярные и атомные пейзажи (“вид естественных структур веществ”), а также наноскульптуры (“результат манипуляций с материей на молекулярном и атомном уровнях с применением физических и химических процессов”).

Сверхминиатюрные наноцветы, нанодеревья и минимакеты архитектурных сооружений, наноживотные и наноскульптуры – все это можно найти на этих картинах [1,2]. Когда Вы будете любоваться такими экспонатами, не забывайте, что их размер в тысячи раз меньше толщины волоса. Изюминкой NanoArt является то, что изображения получены не с помощью фотонов как в фотоаппарате, а благодаря электронам, которые проникают в глубинные структуры материала.



Рис. 1. Подсолнухи: *а* – нанопроволоки диаметром 10 нм, выращенные из оксида кремния ( $\text{SiO}_x$ ) (S.K. Hark, Chinese Univ. of Hong Kong); *б* – фрагмент картины Ван Гога “Подсолнухи”.

Несмотря на то, что голландский художник использовал холст и масляные краски, а профессор S.K. Hark – микроскоп, эти картины (см рис. 1) похожи, не правда ли?

А такой нанорозе (см. рис 2) была бы рада каждая женщина, только ей в придачу понадобился бы и микроскоп, чтобы ее разглядеть.

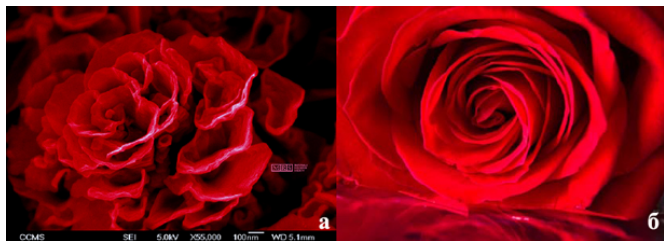


Рис. 2. Розы: *a* – нитрид индия, синтезированный на кристалле сульфида цинка с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии (Pai Chun Wei, National Taiwan Univ.); *б* – красная роза.

Рисунок 3 напоминает, что наноразмерные исследования могут иметь непредвиденные последствия и на макроуровне.

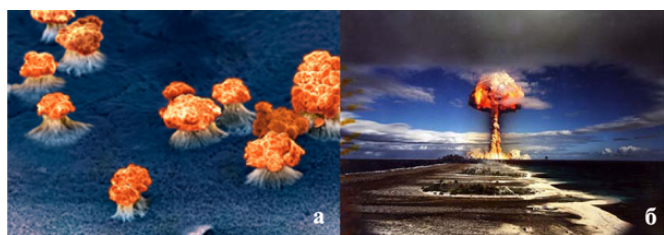


Рис. 3. *a* – Электроосажденные магнитные массивы нанопроводов (CoFeB) (Fanny Beron, École Polytechnique de Montréal); *б* – ядерный взрыв.

Из нанопроводов оксида олова можно сделать волшебный туманный лес, в котором охотно бы прогулялся Ежик и Медвежонок (см. рис. 4 и рис. 5).



Рис. 4. *a* – Наномедведь Гэдди из оксида цинка (Helia Jalili, Univ. of Waterloo, Канада); *б* – плюшевый медвежонок.

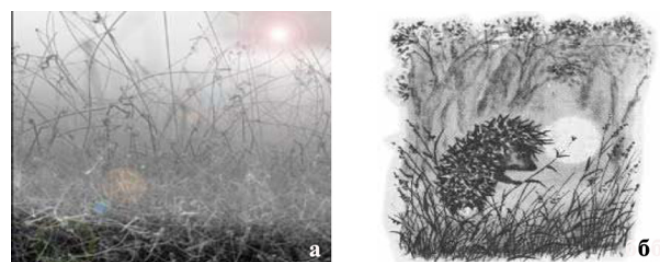


Рис. 5. Лес: *a* – SEM изображение нанопроводов оксида олова (Suresh Donthu, Northwestern Univ., США); *б* – “Ежик в тумане” С. Г. Козлова.

Еще одно замечательное явление – встреча в одном месте художников, журналистов и нанотехнологов [3]. По-видимому, главным результатом НаноАрта является взаимообогащение идеями этих, на первый взгляд, разных творческих людей.

О.Коплак

1. [http://aravamudhan-s.ucoz.com/pub/science\\_as\\_arts/1-1-0-1](http://aravamudhan-s.ucoz.com/pub/science_as_arts/1-1-0-1)

2. <http://www.nanoart21.org/>  
3. <http://www.dwih.ru/index.php/ru/pressemedia/192-bericht-zur-ausstellung-nano-art-15-24-juni-2012.html>

## ФУЛЛЕРЕНА И НАНОТРУБКИ

### Холодный полевой эмиттер с аномально высокими плотностью тока и стабильностью

Возможность использования углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве основы для создания холодных полевых эмиттеров обсуждается уже более 15 лет, однако до сих пор дальше демонстрационных экспериментов дело не доходило. Отсутствие технически значимых результатов на пути развития холодных полевых катодов на основе УНТ объясняется главным образом технологическими факторами, в силу действия которых массив УНТ, образующий катод, никогда не бывает однородным. В связи с этим в качестве основного источника эмиссии выступают не все нанотрубки, а только те немногочисленные нанотрубки, которые возвышаются над поверхностью массива и имеют поэтому максимальный коэффициент усиления электрического поля. Кроме того, нанотрубки не всегда обладают необходимым запасом прочности и часто ломаются, что приводит к нестабильности рабочих характеристик катода. Все это требует особого внимания к проблеме обеспечения механической прочности эмиттера на основе УНТ. Одно из возможных решений этой проблемы недавно предложено и реализовано большой группой исследователей из Италии и США [1]. В качестве источника эмиссии авторы использовали вместо отдельных нанотрубок нить диаметром менее 100 мкм, свитую из однослойных УНТ при вращении их суспензии в концентрированной серной кислоте.

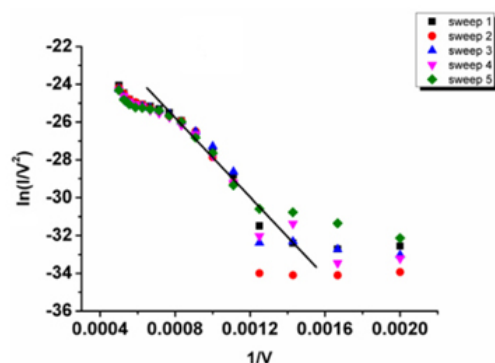


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика эмиттера, полученная на основании множества измерений (в координатах Фаулера-Нордгейма).

Эксперименты по эмиссии проводили с образцами нити длиной около 6 мм. В этих экспериментах, выполненных в диодной конфигурации, приложенное напряжение изменялось в диапазоне от 500 до 2000 В, а межэлектродное расстояние – от 270 мкм до 5 мм. Давление остаточного газа в камере составляло  $\sim 10^{-8}$  Торр. Величину напряженности поля на эмиттере варьировали изменением межэлек-



тродного расстояния при неизменной величине приложенного напряжения. На рис. 1 показана усредненная вольт-амперная характеристика эмиттера, выраженная в координатах Фаулера-Нордгейма. Как видно из представленных результатов, ток эмиссии величиной 1 нА достигается при среднем по промежутку напряженности поле 0.12 В/мкм, в то время как ток 1 мкА достигается при напряженности поля 0.21 В/мкм. Столь низкие пороговые величины напряженности электрического поля являются рекордными для эмиттеров на основе УНТ и обусловлены высоким коэффициентом усиления электрического поля, оценка которого на основании экспериментальных кривых дает величину  $6.5 \times 10^4$ . Максимально достигнутая плотность тока эмиссии составляет, с учетом реальной площади эмиттирующей поверхности, 13 А/см<sup>2</sup>, что также является рекордом для катодов на основе УНТ с большим временем жизни.

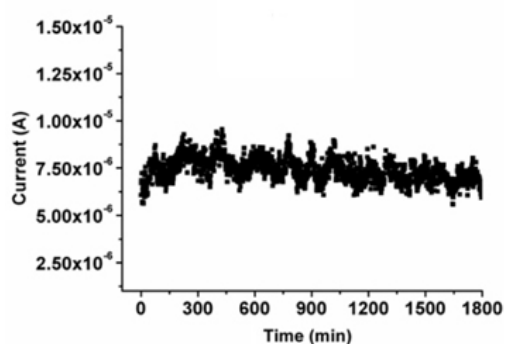


Рис. 2. Результаты испытания эмиттера на стабильность.

Результаты испытания эмиттера на стабильность показаны на рис. 2. Как видно, в течение нескольких суток величина тока эмиссии остается стабильной с точностью до нескольких десятков процентов. Продемонстрированные показатели указывают на значительные перспективы использования УНТ в холодных полевых катодах.

*А.Елецкий*

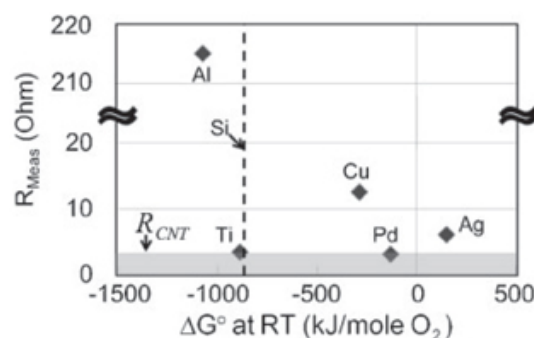
*1. V.Guglielmotti et al., Carbon 52, 356 (2013).*

### **Измерение электрического сопротивления УНТ и их контакта**

Результаты измерений электросопротивления УНТ характеризуются значительным разбросом, что связано как с трудностью измерения, так и с разбросом параметров УНТ, зависящих от условий их роста. Кроме того, значительный вклад в сопротивление УНТ может вносить сопротивление контакта между нанотрубкой и металлическими электродами, используемыми в эксперименте. Все это требует проведения более тщательных измерений электрических характеристик УНТ. Подобные измерения были выполнены недавно в Low-power Electronics Association & Project (LEAP) (Tsukuba, Япония) [1]. В этом эксперименте нанотрубки были выращены непосредственно в устройстве, используемом для по-

следующего измерения их электрических характеристик.

На поверхность подложки Si/SiO<sub>2</sub> последовательно наносили пленку вольфрама толщиной 500 нм, пленку нитрида титана (TiN) толщиной 15 нм и слой кобальта толщиной 1.5 нм, используемый в качестве катализатора. Затем на полученной подложке проводили синтез УНТ методом плазменно-стимулированного CVD. Полученные нанотрубки имели длину порядка 1 мкм и диаметр около 11 нм, что соответствует в среднем 16 слоям, и заполняли подложку с плотностью около  $8 \times 10^{10}$  см<sup>-2</sup>. Толщину УНТ пленки можно было изменять (в диапазоне от 0.5 до 1 мкм) механической обработкой (полировкой) верхней поверхности массива УНТ. Это позволило измерять зависимость сопротивления массива от его высоты, на основании которого устанавливалось сопротивление индивидуальной нанотрубки. В качестве второго электрода на верхнюю тщательно отполированную поверхность массива УНТ напыляли слой металла толщиной около 50 нм, на который в свою очередь напыляли слой Al толщиной 500 нм. Измерения сопротивления УНТ и контакта УНТ/металл проводили на массиве УНТ диаметром около 200 мкм, что соответствует примерно  $3 \times 10^7$  отдельным УНТ. Средняя величина удельного сопротивления индивидуальной нанотрубки, определенная на основании обработки линейной зависимости сопротивления массива от высоты с учетом плотности расположения УНТ на подложке, составила 133 кОм/нм.



Результаты измерения сопротивления контакта между массивом УНТ и металлическим электродом показаны на рисунке. Эти данные представлены в виде зависимости сопротивления контакта от разности значений термодинамического потенциала Гиббса  $\Delta G^\circ$  соприкасающихся материалов. Наблюдается тенденция, в соответствии с которой сопротивление контакта растет по мере возрастания по абсолютной величине разности значений потенциала Гиббса. Эта тенденция, однако, заметно нарушается в случаях Ti и Si. Аномально высокое сопротивление контакта УНТ/Al обусловлено, по-видимому, образованием оксидной пленки на поверхности металла.

*А.Елецкий*

*1. T.Saito et al., Jpn. J. Appl. Phys. 51, 05ED01 (2012).*



## СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

### Синхротронная инфракрасная и терагерцовая спектроскопия сильно коррелированных электронных систем

Обзор возможностей и некоторых результатов применения инфракрасной (ИК) и терагерцовой (ТГц) спектроскопии с синхротронным источником, подготовленный авторами из Японии [1], ограничен рассмотрением свойств сильно коррелированных систем при экстремальных условиях. К таковым авторами причислили высокие давления, сильные магнитные поля, высокое пространственное разрешение, а также их комбинации. Возможности применений этой области спектроскопии, которая ввиду малых энергий фотонов позволяет исследовать свойства многочастичных систем вблизи основного состояния, показаны на рис. 1.

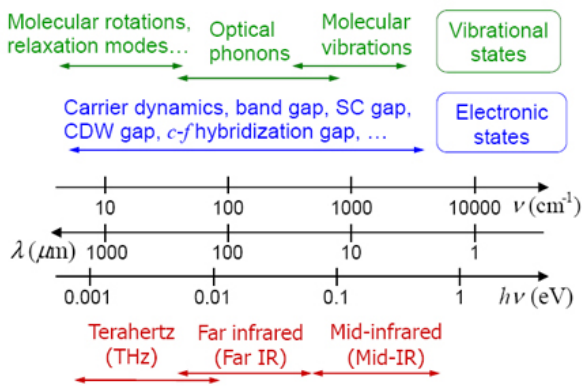


Рис. 1. Обзор различных явлений, характерные частоты для которых попадают в ИК и ТГц диапазоны.

Итак, благодаря малой энергии возбуждения (0.1 мЭв - 1 Эв) возможно исследовать природу формирования различных термодинамических свойств. Эта проблема наиболее остро стоит в настоящее время перед физикой сильно коррелированных систем, для которых устоявшаяся одноэлектронная зонная теория часто не работает, а многоэлектронная теория еще находится в стадии развития. Спектроскопия в ИК/ТГц диапазонах появилась более 50 лет назад, но применение источников синхротронного излучения (СИ) с высокой яркостью позволило сделать рывок в этой области.

Одним из ярких направлений стала ИК микроспектроскопия (4 экспериментальные установки на различных синхротронах в Японии) с пространственным разрешением до 12 мкм при длине волны 10 мкм для ИК излучения с частотой  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Другое интересное направление – ИК эллипсометрия (центры СИ в Германии: Карлсруэ (ANKA) и Берлин (BESSY-II), а также NSLS в Брукхейвене, США). Третье направление, подробно рассмотренное авторами обзора, связано с ИК-спектроскопией при высоких давлениях в камерах с алмазными наковальнями. Исследовались переходы металл-диэлектрик в системах с d-электронами (оксиды, халькогениды), с p-электронами (органические материалы), f-

электронами (редкоземельные соединения). В качестве примера на рис. 2 показан переход диэлектрик-тяжелофермионный металл в YbS под давлением. При давлениях  $P < 8 \text{ ГПа}$  видна запрещенная зона в области малых энергий, внутри которой при  $P > 8 \text{ ГПа}$  появляются низкочастотный друдевский пик и небольшие пики в среднем ИК-диапазоне.

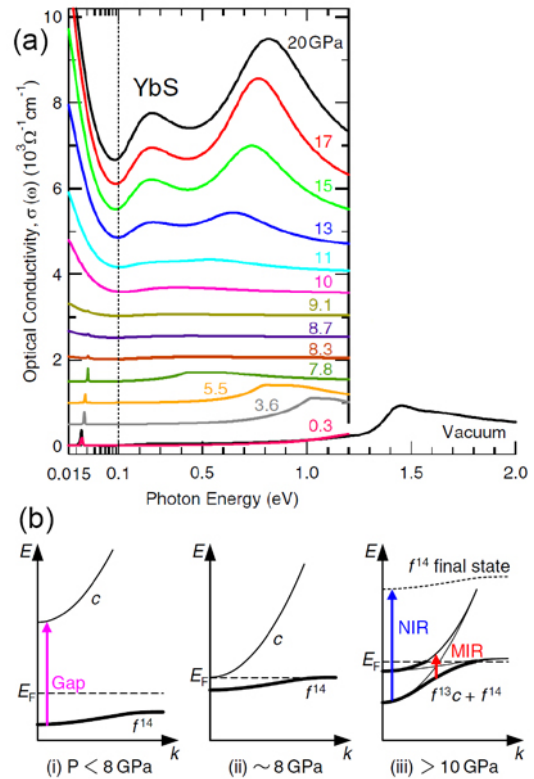


Рис. 2. ИК спектры оптической проводимости в YbS при давлениях до 20 ГПа [2] (а) и схема изменения зонной структуры от полупроводника до металла (б).

Четвертое интересное применение ИК/ТГц спектроскопии связано с измерениями в сильных магнитных полях таких объектов, как материалы с колоссальным магнитосопротивлением, сверхпроводники, квантовые спиновые системы, магнитные экситоны (в GdAs) и др. На рис. 3 показаны результаты измерений для манганита  $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ , из которых видно, что вблизи температуры Кюри (120К) наблюдается очень сильная зависимость коэффициента ИК отражения от магнитного поля, позволяющая определить концентрацию носителей тока, которая оказалась зависящей не от магнитного поля и не от температуры, а от их комбинации в виде квадрата намагниченности. К этому же направлению относится ИК-магнитооптика, примером которой является измерение ИК магнитного кругового дихроизма CeSb.

Самая новая область ИК/ТГц спектроскопии связана с применением лазера на свободных электронах (FEL) в качестве источника. Это бурно развивающаяся в настоящее время область еще ждет обобщения уже полученных результатов. Приятно, что и в России уже идут исследования с FEL источником в СО РАН.

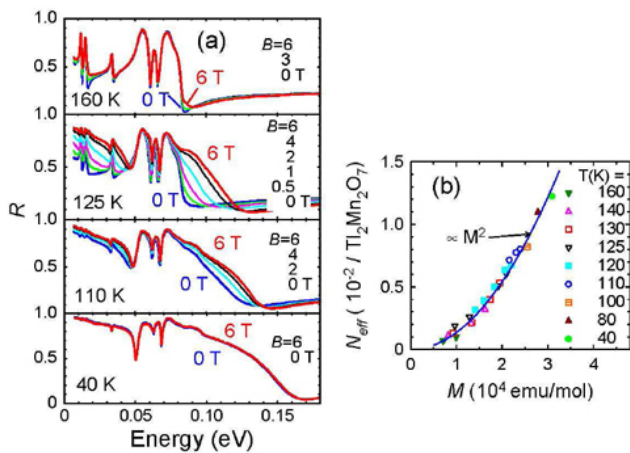


Рис. 3. ИК-спектроскопия манганита  $Tl_2Mn_2O_7$  (а) и зависимость концентрации носителей тока от намагниченности (б) [3].

С.Овчинников

1. Sh.Kimura, H.Okamura, arXiv:1210.5310 (2012).
2. M.Matsunami et al., Phys. Rev. Lett. **103**, 237202 (2009).
3. H.Okamura et al., Phys. Rev. B **64**, 180409 (2001).

*Дорогие наши Читатели!*

*На столе мерцают свечи,  
Бьют часы двенадцать раз,  
С Новым годом в этот вечер  
Мы спешим поздравить Вас!  
Пусть удачу, счастье,  
радость  
Вам подарит Новый год,  
Пусть все то, о чем  
мечталось,  
Наяву произойдет!  
С Новым 2013 годом!!!*



Редакция и авторы ПерсТа

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

Главный 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, О.Коплак, М.Маслов, С.Овчинников, Л.Опенев, А.Пятаков

Выпускающий редактор: И.Фурлетова

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