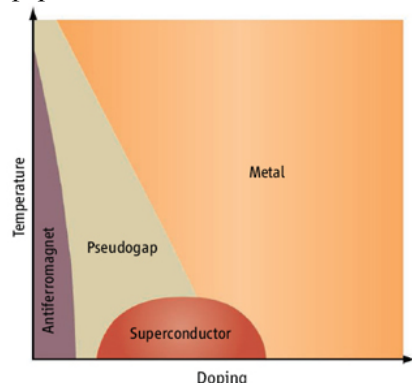




Роберт Лафлин (Stanford University), лауреат Нобелевской премии по физике 1998 года (“за открытие новой формы квантовой жидкости с возбуждениями, имеющими дробный электрический заряд”), около десяти лет держался в тени, не публикуя статей

в периодических изданиях и занимаясь популяризацией науки. Его возвращение ознаменовалось серией работ [1], в которых он утверждает, что для объяснения основных особенностей высокотемпературных сверхпроводников не требуется экзотики типа модели резонирующих валентных связей другого Нобелевского лауреата Ф. Андерсона (Princeton Univ.), а вполне достаточно обычной теории ферми-жидкости.



Если по Андерсону к спариванию электронов в купратных ВТСП приводит их сильное кулоновское отталкивание, то в теории Лафлина – притяжение (фононной или электронной природы – не важно, но все-таки притяжение). Используя несколько подгоночных параметров, таких как матричный элемент перескока электронов с атома на атом, Р. Лафлин в точности воспроизводит экспериментально наблюдаемую фазовую диаграмму купратов.

При этом псевдощелевую фазу он ассоциирует с орбитальным антиферромагнетизмом локальных петлевых токов (*d*-density wave, DDW). Тот факт, что эксперимент не подтверждает наличия DDW в купратах, Р. Лафлина не смущает: он считает, что экспериментальные данные либо неправильно интерпретированы, либо просто ошибочны. И вообще, говорит Р. Лафлин, главный аргумент в пользу DDW вовсе не феноменологический, а сугубо теоретический: невозможно написать гамильтониан, который *d*-волновую сверхпроводимость стабилизирует, а DDW – нет. Надо сказать, что некоторые пассажи Р. Лафлина выглядят, по меньшей мере, странно. Например, он заявляет, что поскольку моттовский диэлектрик нельзя получить, стартуя с невзаимодействующих квазичастиц и постепенно “включая” межчастичное взаимодействие, то ... он не существует в природе.

Большинство физиков скептически восприняли идеи Р. Лафлина. Так, П. Ли (Massachusetts Inst. of Technology) полагает, что использованные Р. Лафлиным параметры противоречат эксперименту. Когда у Ф. Андерсона спросили его мнение о работах Р. Лафлина, тот

И далее ...

- 2 О роли фононов в купратных ВТСП

КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

Взаимодействие сверхпроводниковых кубитов посредством фотонов

Жить дольше

- 3 Спиновая когерентность в наноалмазах

Атомный СКВИД

ГРАФЕН

- 4 Графеновые микросхемы

Фотонный графен

- 5 Скольжение графеновых хлопьев по поверхности графена

НАНОМАТЕРИАЛЫ

- 5 Предсказан устойчивый молекулярный кристалл из кластеров азота

- 6 Азотные цепочки: миф или реальность?

- 7 Гетероэпитаксия в двумерии

Уроки природы. Крылья стрекозы помогли создать новый бактерицидный материал

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

- 9 Чернее бархата или нанотрубки в голографии

СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

- 10 Ферромагнетизм d_{xy} электронов Ti в интерфейсе $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$

ответил, что у него не было времени детально в них разбираться из-за подготовки к празднованию 90-летнего юбилея. И тут же добавил, что Р. Лафлин “по-видимому, не читал или не понял моих подробных объяснений моттовской физики купратов” (кстати, сам Р. Лафлин отказывается отвечать на вопросы, касающиеся своих статей, мотивируя это тем, что “они говорят сами за себя”). Комментируя противостояние двух титанов по вопросу о ВТСП, М. Норман (Argonne National Lab.) заявил, что сначала Ф. Андерсон впал в одну крайность, а теперь Р. Лафлин – в другую. Может быть, в этих жарких спорах родится, наконец, истина? Пора бы уже: скоро тридцать лет как ждем... Здесь будет уместно напомнить фразу Дж. Филлипса (Rutgers Univ.), сказанную им после дискуссии ведущих теоретиков на тему ВТСП [2]: “Never before in the history of physics have so many eminent theorists made such fools of themselves”.

*По материалам заметки A.Cho,
“Amid superconductor debate,
clash of physics titans resumes”,
Science 324, 1427 (2013).*

1. R.B.Laughlin, [arXiv:1306.5359](https://arxiv.org/abs/1306.5359) (2013); *Phys. Rev. Lett.* **112**, 017004 (2014); *Phys. Rev. B*, в печати.
2. *Nature Phys.* **2**, 138 (2006).

О роли фононов в купратных ВТСП

Общепризнано, что в материалах с сильными электронными корреляциями электрон-фононное взаимодействие является одним из основных факторов, влияющих на конкуренцию между различными типами коллективных неустойчивостей, в том числе между сверхпроводимостью и волной зарядовой плотности (ВЗП). Не исключено, что именно это взаимодействие ответственно и за спаривание носителей заряда в ВТСП, хотя окончательной ясности здесь пока нет. В этой связи представляют интерес результаты работы [1] (Германия, Франция, Италия), авторы которой использовали метод нерезонансного неупругого рассеяния рентгеновских лучей с высоким разрешением по энергии и по импульсу для исследования температурной зависимости фононного спектра монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ (купраты с таким содержанием кислорода являются недодопированными, а их критическая температура $T_c = 61$ К близка к температуре формирования ВЗП). Было обнаружено, что при сверхпроводящем переходе имеет место довольно существенное изменение частот низкоэнергетических фононов, но не во всей области спектра, а лишь в узкой окрестности вектора ВЗП-упорядочения. Из этого в [1] делается вывод, что хотя электрон-фононное взаимодействие в купратах сильнее, чем предсказывает теория функционала плотности, и может быть причиной наличия “кинков” в дисперсии фермиевских квазичастиц, но недостаточно сильное для спаривания носителей. На-

блюдавшиеся фононные аномалии связаны скорее с ВЗП, и они отсутствуют в оптимально допированных кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ с $T_c = 90$ К.

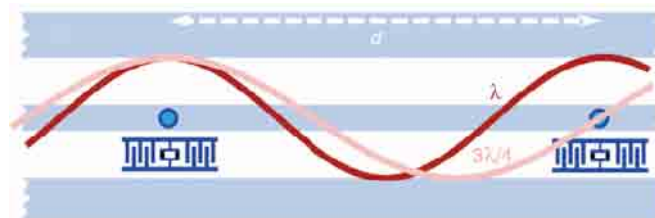
Л.Опенев

1. M. Le Tacon et al., Nature Phys. 10, 52 (2014).

КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

Взаимодействие сверхпроводниковых кубитов посредством фотонов

Вакуумные флуктуации электромагнитного поля приводят к перенормировке атомных энергетических уровней и к релаксации возбужденных состояний, сопровождающейся испусканием фотонов. Если реальный или виртуальный фотон, который испускает один атом, поглощается другим, то между этими атомами возникает нетривиальная связь, признаками которой является когерентное межатомное взаимодействие обменного типа и формирование так называемых сверхизлучательного и субизлучательного состояний. В трехмерных структурах эти эффекты наблюдать сложно, поэтому авторы работы [1] (Швейцария, Канада) использовали квазиодномерную – волновод с двумя “искусственными атомами”, роль которых играли сверхпроводниковые транзмонные кубиты (по сути – двухуровневые системы), расположенные на расстоянии $d = 18.6$ мм. Соотношение между d и длиной волны λ испускаемых и поглощаемых кубитами СВЧ-фотонов регулировали изменением частоты внутрикубитных переходов. В соответствии с теорией, при $d = \lambda$ и $d = 3\lambda/4$ (см. рис.) в спектрах прохождения и отражения наблюдали характерные интерференционные эффекты.



Схематическое изображение кубитов в волноводе.

Полученные результаты могут быть, в частности, использованы при разработке методики создания запутанных состояний кубитов, удаленных друг от друга на большое расстояние.

1. A.F. van Loo et al., Science 342, 1494 (2013).

Жить дольше

В основе одного из популярных направлений квантовой информатики лежит когерентное управление электронными спинами отдельных атомов или молекул на поверхности твердого тела. При использовании металлической подложки (рис. 1а) время жизни возбужденных спиновых состояний оказывается слишком малым для операций с ними ($\tau \sim 1$ пс) из-за большой плотности электронных состояний в металле и, как следствие, сильного

взаимодействия спина с электронами проводимости. Наличие тонкой диэлектрической прослойки (рис. 1b), хотя и не устраняет спин-электронного взаимодействия, существенно ослабляет его, что позволяет увеличить τ до ~ 100 пс. За такое время со спином можно осуществить уже около сотни операций, но для практических целей этого все равно недостаточно. В работе сотрудников Freie Univ. Berlin (Германия) и CIC nanoGUNE (Испания) [1] предложено использовать подложку из сверхпроводника (рис. 1c).

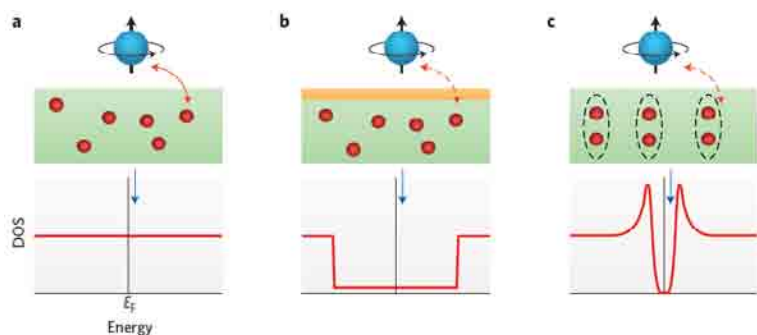


Иллюстрация взаимодействия спина с различными подложками: *a* – металлической, *b* – металлической с диэлектрическим покрытием, *c* – сверхпроводящей (DOS – плотность электронных состояний).

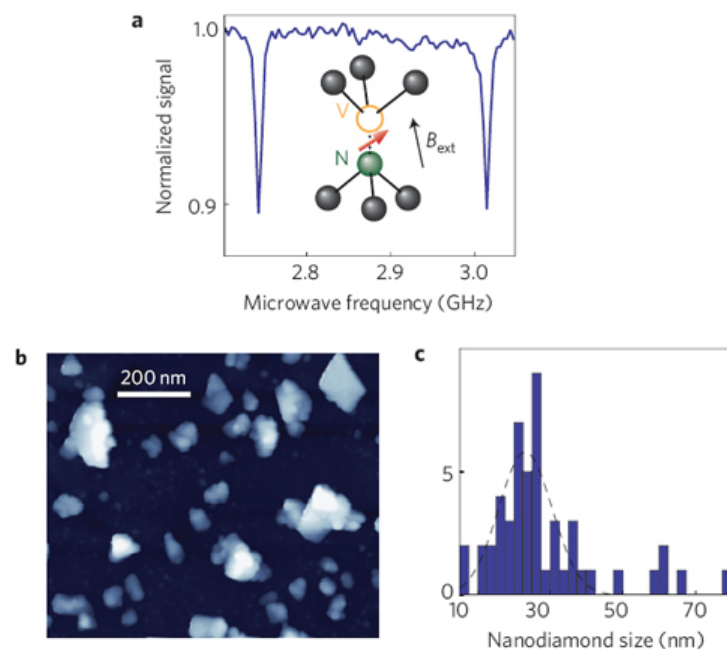
Так как в окрестности уровня Ферми у сверхпроводника имеется щель с нулевой плотностью состояний, то при небольшой энергии спиновых возбуждений (меньше ширины щели) электронный механизм релаксации спина практически полностью подавлен. В результате величина τ возрастает на несколько порядков – до ~ 10 нс. Для высокоэнергетичных возбуждений такой способ продления жизни спинов не работает.

1. B.W. Heinrich et al., *Nature Phys.* **9**, 765 (2013).

Спиновая когерентность в наноалмазах

NV-центры в алмазе – это дефекты азот-вакансия, каждый из которых представляет собой атом азота (замещающий один из атомов углерода) и соседнюю с ним вакансию (рис. 1a). Спин NV-центра равен единице (триплет). Взаимное расположение подуровней с различными проекциями спина (-1 , 0 , $+1$) можно контролировать магнитным и электрическим полем, а переходы между ними – инициировать СВЧ-излучением, что делает NV-центры привлекательными для использования в квантовой информатике и магнитометрии. С точки зрения миниатюризации квантовых устройств представляют интерес NV-центры в наноалмазах – алмазных кристаллитах с размерами ~ 10 нм (рис. 1b,c). В работе [1] показано, что при использовании методики динамического подавления взаимодействия спинов NV-центров в наноалмазах с окружением их время декогерентизации возрастает до рекордной на сегодняшний день величины > 60 мкс. Наноалмазы с NV-центрами можно использовать в качестве нано-

термометров, чувствительных к изменению температуры даже на 3.5 мК.

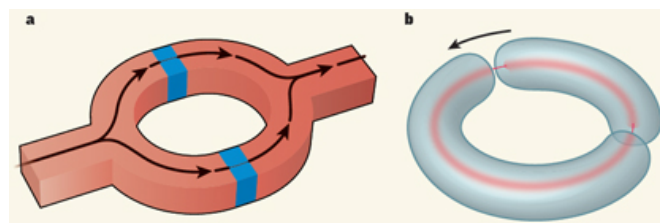


a – NV-центр в алмазе и сигнал магнитного резонанса от него; *b* – наноалмазы на подложке из кварца; *c* – распределение наноалмазов по размерам

1. H.S.Knowles et al., *Nature Mater.* **13**, 21 (2014).

Атомный СКВИД

Сверхпроводниковое квантовое интерференционное устройство (СКВИД) представляет собой сверхпроводящее кольцо, разделенное на две части тонкими диэлектрическими барьерами (рис. 1a). При пропускании через СКВИД электрического тока происходит интерференция “электронных волн”, распространяющихся по разным половинкам кольца. Если эти волны интерферируют конструктивно (в фазе), то ток максимален, а если деструктивно (в противофазе) – минимален. Так как разность фаз определяется величиной магнитного потока через ограниченную кольцом площадь, то измеряя ток, можно определить индукцию магнитного поля. На сегодняшний день СКВИДы являются одними из наиболее чувствительных датчиков магнитного поля.



a – Обычный СКВИД; *b* – атомный аналог СКВИДа.

В работе [1] продемонстрирован атомный аналог СКВИДа, в котором роль электронов играют атомы рубидия, образующие бозе-конденсат и находящиеся в ловушке кольцевидной формы с двумя потенциальными барьерами, через которые эти атомы могут туннелировать (рис. 1b). Функцию возмущения здесь выполняет сила Кориолиса, возникающая

при вращении ловушки и действующая на “атомные волны”, как магнитное поле – на электронные. Такие атомные СКВИДы могли бы использоваться как сверхчувствительные датчики вращения в различных навигационных и геофизических устройствах, если бы не нанокельвинные температуры, необходимые для их работы.

По материалам заметки C.A.Sackett, *Nature* **505**, 166 (2014).

1. C.Ryu et al., *Phys.Rev.Lett.* **111**, 205301 (2013).

ГРАФЕН

Графеновые микросхемы

При уменьшении размера элементов цифровых микросхем остро возникает проблема соединений. Обычные металлические соединения перестают нормально работать, поскольку их проводимость из-за поверхностного рассеяния резко падает, а процессы электромиграции приводят к быстрой деградации. Графен, благодаря своим уникальным свойствам, может прийти на смену металлам. Если так, то нельзя ли и сами транзисторы сделать тоже из графена? Раньше ответ был отрицательным. Ведь графен не имеет запрещенной зоны, поэтому нельзя получить достаточно высокое отношение токов открытого и закрытого состояний, что необходимо для устойчивой работы цифровых схем. Различные модификации графена, включая нанополоски (nanoribbons), тоже не обладают достаточно широкой запрещенной зоной.

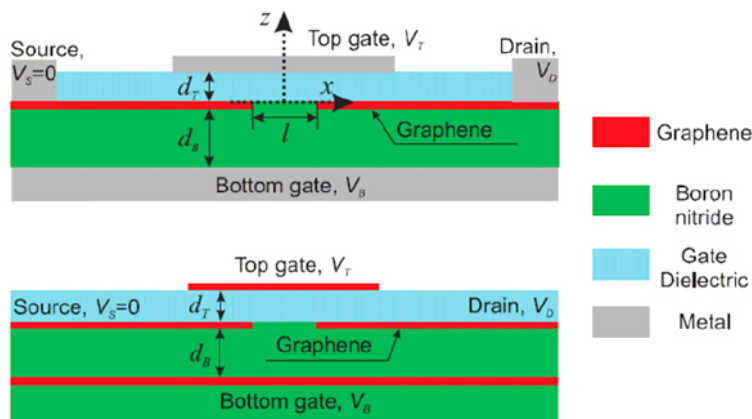


Рис. 1. Туннельный транзистор на основе графена: с металлическими электродами (сверху) и полностью графеновый (внизу).

Сотрудники ФТИАН (Москва) предложили туннельный транзистор с плоским каналом на основе графена. Канал содержит зазор, заполненный диэлектриком (полупроводником). Туннелирование через этот зазор управляется напряжением на затворе транзистора. Моделирование показало, что предложенный транзистор может удачно сочетать высокий ток открытого состояния, свойственный каналам из графена, с низким током в закрытом состоянии, свойственный каналам из полупроводника. Кроме того, в транзисторе обеспечивается на-

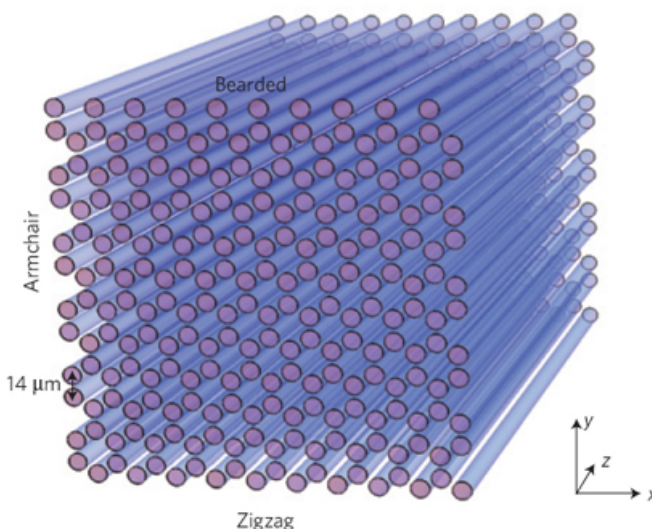
сыщение тока в открытом состоянии, что также требуется для логических элементов на основе полевых транзисторов.

Наличие нижнего затвора принципиально важно. С его помощью можно обеспечивать проводимость канала n - и p -типа в зависимости от знака напряжения, а это указывает на возможность создания аналога КМОП-пары, которая используется в обычных кремниевых цифровых схемах.

1. D. Svintsov et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, (2014), in press.

Фотонный графен

В большинстве устройств, которые предложено изготавливать из графена, электрические контакты предполагается размещать на краях образца, поэтому при проектировании таких устройств нужно обязательно учитывать краевые электронные состояния. В зависимости от атомной структуры различают три типа границ графена: зигзагообразную (zigzag), “кресельную” (armchair) и “бородастую” (bearded). На зигзагообразных границах краевые состояния имеются (их наблюдали с помощью сканирующей туннельной микроскопии), на “кресельных” – отсутствуют, а на “бородастых” должны быть (согласно теории), но экспериментальных данных здесь нет, поскольку “бородастые” границы неустойчивы, и образцы с такими границами получить не удастся.



Различные типы границ в гексагональной решетке волноводов.

В работе [1] (Израиль, Китай, Германия, США) для изучения краевых состояний использован “фотонный графен”, который изготавливали двумя способами: 1) из волноводов (см. рис.) и 2) путем создания гексагональной оптической решетки в нелинейном кристалле. Аналогия между фотонным и обычным графеном основана на формальном сходстве нестационарного уравнения Шредингера для электронов и уравнения для огибающей напряженности электрического поля в световой волне (при этом роль времени играет координата z , вдоль ко-

торой распространяется волна, а роль потенциальной энергии – показатель преломления, зависящий от поперечных координат x и y). Авторы [1] непосредственно наблюдали теоретически предсказанные краевые состояния на зигзагообразной и “бородастой” границах своих кристаллов и обнаружили новое состояние, похожее на таммовское, только возникающее не из-за дефектности границ, а из-за их специфической структуры. Теперь на повестке дня – изготовление и исследование фотонных топологических диэлектриков.

1. Y. Plotnik et al., *Nature Mater.* **13**, 57 (2014).

Скольжение графеновых хлопьев по поверхности графена

Как известно, материалы на основе графита имеют довольно малые значения модуля сдвига и поэтому широко используются в качестве смазки для снижения коэффициента трения между элементами конструкций. Это обусловлено особенностями слоистой структуры графита, благодаря которым взаимодействие между атомами, принадлежащими соседним слоям графита, в десятки раз слабее, чем взаимодействие между соседними атомами в одном слое. В настоящее время появилась возможность отделения индивидуальных слоев графита в виде чешуек (графен), что открывает возможность прямого измерения коэффициента трения между графеновыми слоями. Такие измерения были проведены группой исследователей из Lawrence Berkeley National Lab. (США) и Korea Advanced Inst. of Science and Technology (Южная Корея) [1] с использованием сканирующего туннельного микроскопа.

Графеновый лист был выращен на предварительно тщательно очищенной и обработанной поверхности Ru(0001), которую в течение 2 мин подвергали воздействию этилена при давлении 2×10^{-7} Торр и температуре 1230 К. Затем образец кристалла, покрытого эпитаксиальной графеновой пленкой, медленно охлаждали и переносили в вакуумную камеру сканирующего электронного микроскопа (СТМ). При нанесении на пленку дозированного, субмонослойного количества воды верхний слой графена распадался вдоль линий, содержащих дефекты, на многочисленные графеновые хлопья размером $(12,5 \pm 2,6)$ нм. Характер движения этих хлопьев по расположенной ниже неповрежденной графеновой поверхности и составлял предмет исследования в данной работе. Эксперименты проводили в камере СТМ в условиях вакуума 3×10^{-11} Торр. Температура обычно составляла 77 К, хотя некоторые измерения проводили при температуре 5 К. Наблюдения, выполненные с помощью СТМ, указывают на преимущественную ориентацию графеновых хлопьев на поверхности неповрежденного графена. Сравнение СТМ изображений поверхности, полученных с интервалом 20 мин, позволяет сделать заключение

о самопроизвольном движении графеновых хлопьев по поверхности графенового листа. При всех таких движениях сохраняется ориентация графеновых хлопьев относительно нижележащей графеновой плоскости.

Для установления механизма, определяющего характер движения графеновых хлопьев по поверхности графена, были получены изображения поверхности при температуре 5 К. Сравнение изображений, полученных при температурах 77 и 5 К, показывает, что характерное расстояние, на которое смещается графеновый фрагмент за время между двумя моментами изображений, уменьшается с ростом температуры от 95 до 33 нм. Такой контринтуитивный результат позволяет исключить тепловые флуктуации как возможную причину наблюдаемого движения, поскольку интенсивность таких флуктуаций, естественно, возрастает с температурой. Это сравнение приводит к выводу о том, что основным механизмом, определяющим характер движения графеновых хлопьев по поверхности графена, является электростатическое взаимодействие хлопьев с заряженным зондом СТМ. Кроме того, анализ полученных изображений позволяет заключить, что графеновые хлопья способны самопроизвольно скользить по поверхности графена в случае, если их положение на поверхности не соответствует минимуму потенциальной энергии, так что в процессе такого скольжения они достигают положения с минимальной энергией. В этом случае рост температуры замедляет скольжение, поскольку тепловые флуктуации создают дополнительные барьеры для движения.

А. Елецкий

1. X. Feng et al., *ACS Nano* **7**, 1718 (2013).

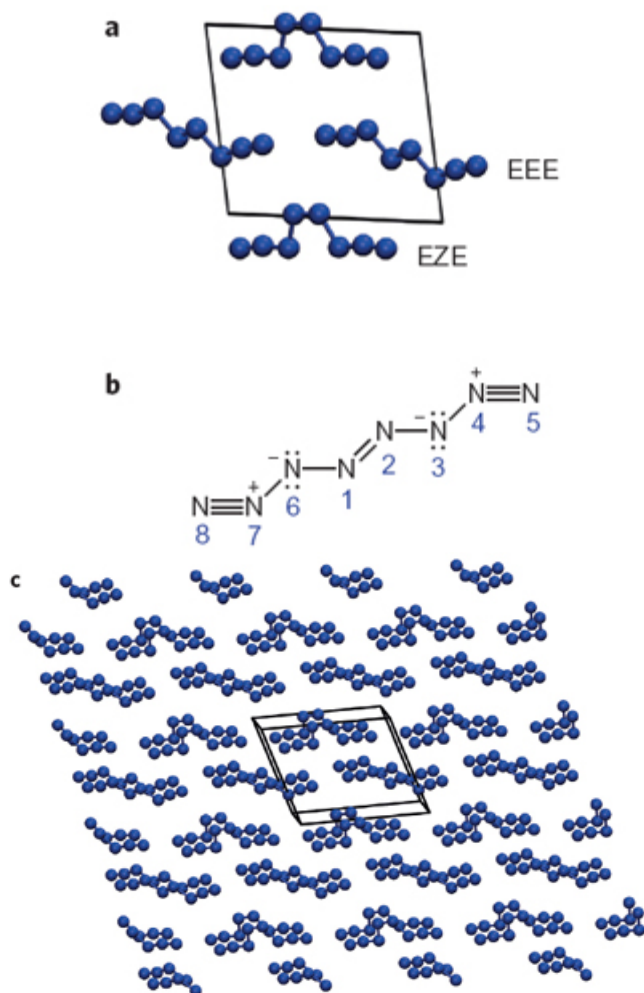
НАНОМАТЕРИАЛЫ

Предсказан устойчивый молекулярный кристалл из кластеров азота

Азот – один из наиболее распространенных химических элементов на Земле. Наша атмосфера на 78% состоит из двухатомных молекул N_2 , в которых атомы азота связаны друг с другом очень прочными тройными ковалентными связями $N \equiv N$. Если изготовить азотное соединение с более слабыми одинарными (N-N) и двойными ($N=N$) межатомными связями, то в нем будет запасена большая энергия (> 1 эВ/атом), выделяющаяся при его распаде на изолированные молекулы N_2 . Такой материал с высокой плотностью энергии (high energy density material, HEDM) был впервые синтезирован около 10 лет назад [1] в виде полимера с кубической гош-структурой (cubic gauche). Он мог существовать только при запредельных давлениях (сотни ГПа) и поэтому не годился ни для фундаментальных исследований, ни для практических приложений. Тем не менее, первый успех стимулиро-

вал расширение фронта работ по поиску новых форм азота.

В статье [2] (Израиль, США) на основе расчетов из первых принципов предсказано, что молекулярный кристалл из линейных кластеров (или молекул – кому как больше нравится) N_8 должен оставаться устойчивым даже при атмосферном давлении. В таком кристалле молекулы N_8 сохраняют структуру, которую они имели в газовой фазе, а связь между ними осуществляется за счет вандерваальсовского и электростатического взаимодействия. Интересно, что этот результат получен в некотором смысле “случайно”. Первоначальной целью авторов работы [2] было изучение возможности существования гипотетического твердого тела из молекул N_4 . Но при оптимизации структуры такого материала эти молекулы всякий раз спонтанно объединялись в цепочки N_8 и упорядочивались в кристалл, изображенный на рисунке – независимо от их исходного взаимного расположения и конкретной расчетной методики (типа обменно-корреляционного функционала и пр.).



a - Элементарная ячейка из двух изомеров молекулы N_8 : транс- (EEE) и цис- (EZE); *b* - межатомные связи в цепочке N_8 ; *c* - кристаллическая решетка молекулярного кристалла N_8 близка к моноклинной.

Это наводит на мысль (пусть спекулятивную) об использовании кластеров N_4 в качестве прекурсоров

для синтеза молекулярного кристалла N_8 . Остается, правда, открытым вопрос, при каких температурах сможет существовать такой кристалл, если он будет-таки изготовлен. Дело в том, что потенциальный барьер, препятствующий делению цепочек N_8 на димеры N_2 , довольно низкий (~ 0.1 эВ или даже меньше). Но это относится к изолированным цепочкам. Не исключено, что в кристалле барьер окажется повыше за счет стабилизирующего межцепочечного взаимодействия. Впрочем, он может и понизиться. Здесь требуются дополнительные исследования.

Л.Опенков

1. M.I.Eremets et al., *Nature Mater.* 3, 558 (2004).

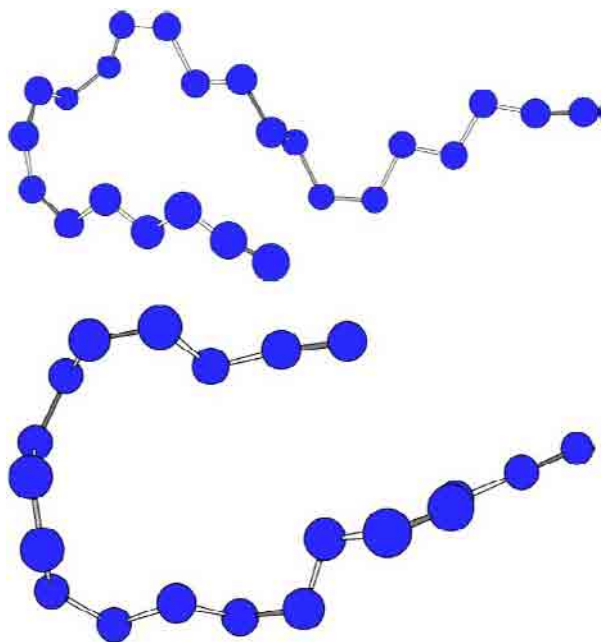
2. B.Hirshberg et al., *Nature Chem.* 6, 52 (2014).

Азотные цепочки: миф или реальность?

Интерес к немолекулярному азоту не угасает. Исследователи сходятся во мнении, что в случае успешного синтеза метастабильные азотные кластеры и их ансамбли способны запасать энергии больше, чем самые эффективные химические энергоносители. Кроме того, в отличие от большинства современных энергетических материалов они, скорее всего, будут безопасны для окружающей среды. Ведь продуктом их разложения являются молекулы азота. К сожалению, действенных методик получения чисто азотных систем пока не разработано, однако активно проводятся (иногда достаточно успешно) попытки синтеза их производных [1]. Немаловажную роль играет и компьютерное моделирование азотных наноструктур: оно облегчает поиск эффективных способов их получения и позволяет заранее определять характеристики образцов. Так, в работе [2] с помощью теории функционала плотности автор предсказывает существование устойчивых азотных цепочек (олигомеров), содержащих от десяти до двадцати четырех атомов. Все расчеты выполнялись в коммерческой программе Gaussian на уровне теории B3LYP/6-31G*. Автор приводит данные для энергий связи и геометрии олигомеров, а также результаты определения частотных спектров и величин HOMO-LUMO щелей. Интересной структурной особенностью азотных олигомеров является искривление (“закручивание”) длинных цепочек (см. рис.), в отличие от, например, углеродных аналогов.

В работе отмечено особо, что такие цепочки должны быть устойчивы сами по себе без каких-либо экзотических модификаций, как-то внедрение их внутрь углеродной нанотрубки или размещение между слоями графена. Расчет энерговыделения показал, что в результате распада цепочки N_{24} на отдельные молекулы азота выделяется энергия 2.01 ккал/г (при распаде октогена выделяется 1.48 ккал/г). Однако, кроме ставшего привычным возможного применения немолекулярного азота как альтернативы современным высокоэнергетическим

материалам, автор предлагает также использовать азотные олигомеры в качестве катализаторов окислительно-восстановительных реакций, протекающих на катодах топливных элементов.



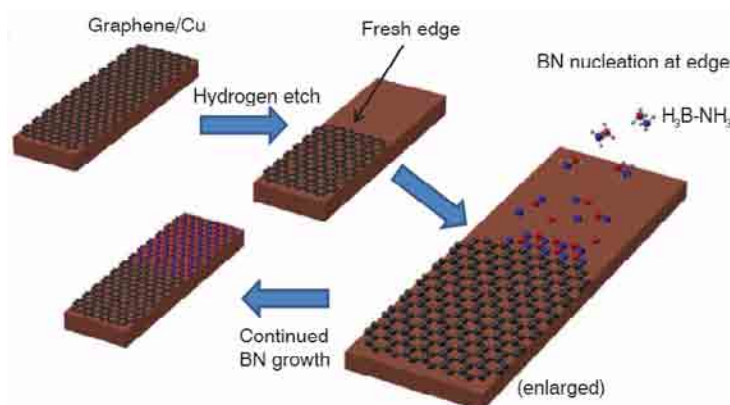
Оптимизированные “закрученные” структуры олигомеров N_{24} (сверху) и N_{20} (снизу).

М.Маслов

1. D.Camp et al., *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 16188 (2012).
2. F.J.Owens, *Chem. Phys Lett.* **593**, 20 (2014).

Гетероэпитаксия в двумерии

При обычном гетероэпитаксиальном росте пленка одного материала формируется на поверхности другого (например, GaAs на Si), то есть межфазная граница представляет собой плоскость, а сам рост происходит в перпендикулярном ей направлении (3D эпитаксия). Возникает вопрос: возможна ли 2D эпитаксия, когда одна пленка растет не сверху, а на краю другой (“вбок”), так что граница раздела – прямая линия? Оказывается, возможна, как продемонстрировано в работе [1] (США, Эквадор) на примере графена и гексагонального нитрида бора (BN): монослой BN вырастает на крае монослоя графена, сохраняя его ориентацию (см. рис.).



Схематическое изображение кубитов в волноводе.

Перст, 2014, том 21, выпуск 1/2

Так получается потому, что BN взаимодействует с графеном сильнее, чем с медной подложкой. Немаловажную роль играет также близость периодов решетки BN и графена (0.250 и 0.246 нм, соответственно). Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия показала, что 1D граница раздела графен/BN является зигзагообразной и очень резкой.

1. L.Liu et al., *Science* **343**, 163 (2014).

Уроки природы. Крылья стрекозы помогли создать новый бактерицидный материал

Изучение свойств природных самоочищающихся и супергидрофобных поверхностей (лист лотоса, крылья бабочек и др.) помогает ученым создавать новые функциональные материалы, например, пленки с разной смачиваемостью [1]. Но, оказывается, поверхность крыльев некоторых насекомых имеет еще одно замечательное свойство – высокую антибактериальную активность! Первое сообщение об этом появилось в работе [2]. Австралийские ученые (при участии коллег из Испании) наблюдали быструю гибель грамотрицательных бактерий *Pseudomonas aeruginosa* (синегнойной палочки) на поверхности крыльев цикады *Psaltoda claripennis*. Исследования были продолжены на австралийских стрекозах [3,4]. Ученые обнаружили, что на крыльях стрекозы *Diplacodes bipunctata* гибнут не только грамотрицательные, но и грамположительные бактерии, и даже более стойкие споры бактерий. С помощью методов электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были изучены микроструктура и химический состав поверхности. Оказалось, что поверхность крыльев насекомых покрыта кластерами нановыступов (наностолбиков). Авторы работ предположили, что главную роль в наблюдаемом эффекте играет именно такая наноструктура, а не химический состав. Для проверки на поверхность крыльев методом магнетронного распыления были нанесены пленки золота толщиной 10 нм (не влияющие на топологию поверхности). Антибактериальные свойства действительно остались прежними, несмотря на изменение химического состава поверхностных слоев. Эти результаты подсказали ученым идею проверить бактерицидность синтетических материалов с аналогичной структурой поверхности. В качестве объекта исследований они выбрали так называемый “черный кремний”, то есть кремний, поверхность которого покрыта длинными острыми наноконусами.

История открытия этого материала довольно любопытна. Название “черный кремний” впервые появилось в 1990-ые гг. в статьях [5, 6], авторы которых при изучении реактивного ионного травления во фторсодержащей плазме обнаружили побочный



(и нежелательный!) эффект – “почернение” поверхности кремниевой подложки из-за появления многочисленных глубоких бороздок (и, соответственно, выступов), снижающих отражательную способность. (Не исключено, что это явление наблюдали еще в 1960-ые годы, но данные не были опубликованы). Позднее “черный кремний” был получен (опять случайно) при облучении Si пластинки фемтосекундными лазерными импульсами в атмосфере SF₆ (Eric Mazur's group, Harvard Univ.). На поверхности образовалось множество микроконусов. Но тут уже ученые не растерялись, запатентовали этот способ производства черного кремния и даже создали компанию SIOпux для коммерческого применения технологии (поскольку черный кремний обладает очень низкой отражательной способностью в видимом и ИК диапазоне, он считается перспективным для разработки новых фотогальванических элементов, ИК-сенсоров и др.) [7]. Новые результаты работы [4] показывают, что этот материал полезен и для биомедицины – по антибактериальной активности он аналогичен крылу стрекозы *D. bipunctata*!

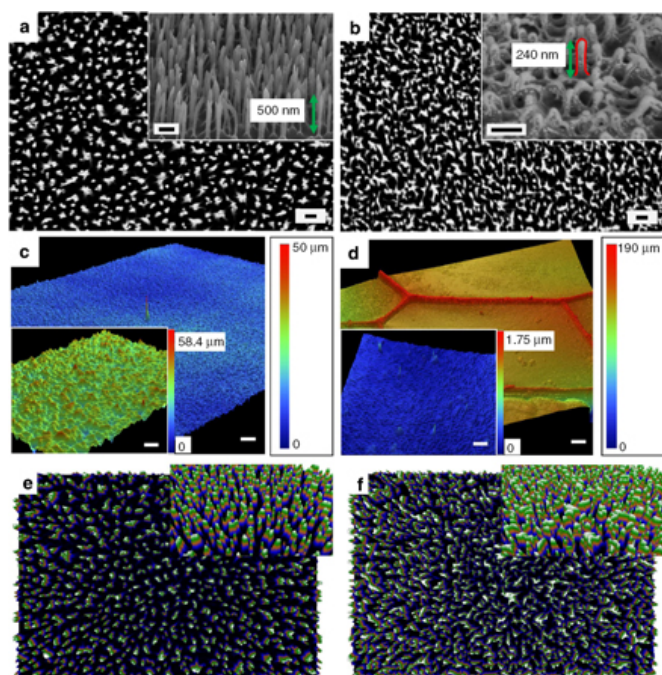


Рис. 1 [4]. SEM изображения поверхности черного Si (a) и крыла стрекозы (b), шкала 200 нм. Оптическая профилометрия черного Si (c) и крыла стрекозы (d), шкала 50 мкм, на врезке 2 мкм. 3D SEM реконструкция поверхности черного Si (e) и крыла стрекозы (f).

Черный кремний авторы [4] получили методом реактивного ионного травления [6] с использованием SF₆/O₂. Иерархическая структура поверхностей крыла и черного кремния действительно похожа (рис.1). Верхние кончики наностолбиков сгибаются и объединяются в нанокластеры. Размеры кластеров для черного кремния 20-80 нм (отдельные наностолбики имеют диаметр 10-20 нм); основная часть кластеров на крыльях имеет диаметр до 30 нм, максимальный размер – 90 нм. На SEM изображениях,

полученных под углом 53° (врезки на рис. 1a, b), видны некоторые отличия микроструктуры – наностолбики черного кремния выше, острее, почти по всей длине отделены друг от друга, а на крыле стрекозы в основании они образуют “ковер” и разделяются только в верхней части. На крыльях цикады наностолбики расположены регулярно на расстоянии 200 нм друг от друга, их диаметр 50-70 нм, высота около 200 нм [2, 4].

Для проверки бактерицидных свойств были использованы грамотрицательные бактерии синегнойной палочки *Pseudomonas aeruginosa*, грамположительные бактерии золотистого стафилококка *Staphylococcus aureus* и сенной палочки *Bacillus subtilis*, а также споры *Bacillus subtilis*. Результаты приведены на рис. 2. SEM изображения наглядно демонстрируют повреждение бактерий на поверхности черного Si и крыльев стрекозы (в отличие от поверхности контрольного образца). Лазерная конфокальная микроскопия подтверждает гибель клеток и спор. Напыление золотой пленки не изменило результаты.

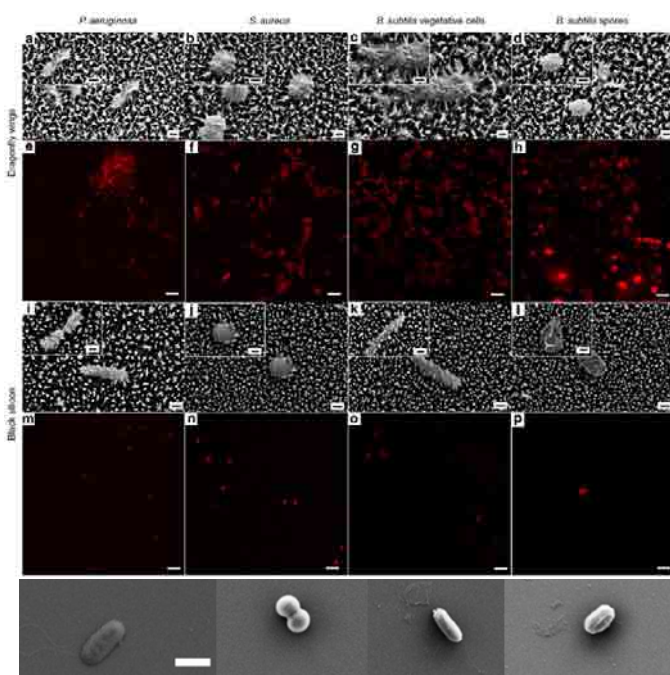


Рис.2. SEM изображения поврежденных клеток *P. aeruginosa*, *S. aureus*, *B. subtilis* и спор *B. subtilis* (слева направо) на крыльях стрекозы (a-d) и черном кремнии (i-l). Шкала 200 нм. Конфокальная лазерная микроскопия подтверждает гибель клеток на крыльях стрекозы (e-h) и черном кремнии (m-p). Красный цвет – нежизнеспособные клетки; живые (окрашенные в зеленый цвет) отсутствуют. Шкала 5 мкм. Внизу – неповрежденные бактерии на контрольной ровной Si поверхности, шкала 1 мкм.

Характеристики всех изученных бактерицидных поверхностей приведены в таблице. Несмотря на различия в химическом составе и гидрофобности крылья стрекозы и черный кремний одинаково эффективно и быстро (до 450 000 клеток в минуту на см²!) уничтожают клетки бактерий и даже споры,

имеющие плотные оболочки. В отличие от этого, на крыльях цикад гибнут только грамотрицательные

бактерии, стенки которых в 4-5 раз тоньше стенок грамположительных.

Таблица. Сравнительные характеристики поверхности крыльев насекомых и черного кремния.

Поверхность	Крыло цикады (<i>P. claripennis</i>)	Крыло стрекозы (<i>D. bipunctata</i>)	Черный кремний
Характеристики: Краевой угол смачивания воды Химический состав Высота наностолбиков	159° Липиды/воски 200 нм	153° Липиды/воски 240 нм	80° В основном SiO ₂ 500 нм
Бактерицидная активность	Грамотрицательные	Грамотрицательные Грамположительные Споры	Грамотрицательные Грамположительные Споры
Эффективность* против: <i>P. aeruginosa</i> <i>S. aureus</i> <i>B. subtilis</i>	2,0 x 10 ⁵ - -	3,0 x 10 ⁵ 4,6 x 10 ⁵ 1,4 x 10 ⁵	4,3 x 10 ⁵ 4,5 x 10 ⁵ 1,4 x 10 ⁵

* число погибших клеток на см² в мин в течение 3 первых часов

Антибиотики – мощное оружие медицины, однако с каждым годом проблема устойчивости к ним патогенных бактерий (например, золотистого стафилококка) становится все более острой. Один из новых способов борьбы с распространением инфекций – разработка противомикробных поверхностей, которые действуют химическим путем. Авторы исследований [2-4] предложили абсолютно другой подход. Клетки бактерий повреждаются механически и гибнут при взаимодействии с наноструктурированной поверхностью независимо от ее химической природы, поэтому проблемы развития невосприимчивости не существует. Можно использовать различные материалы, оптимизировать способы формирования наностолбиков, синтезировать поверхности больших размеров. Это путь создания чрезвычайно эффективных материалов: в работе [4] показано, что всего 1 см² черного кремния в течение 3 ч убивает количество бактерий золотистого стафилококка в 810 раз больше, а синегнойной палочки – в 77 400 раз больше минимальной инфицирующей дозы.

О. Алексеева

1. [ПерсТ 18, вып. 15/16, с.5 \(2011\).](#)
2. E.P.Ivanova et al., *Small* **8**, 2489 (2012).
3. E.P.Ivanova et al., *PLOS ONE* **8**, e67893 (2013).
4. E.P.Ivanova et al., *Nature Commun.* **4**, 2838 (2013).
5. G.S.Oerlein et al., *J. Vac. Sci. Technol.* **B8**, 1199 (1990).
6. H.Jansen et al., *J. Micromech. Microeng.* **5**, 115 (1995).
7. <http://sionyx.com>

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

Чернее бархата или нанотрубки в голографии

Амплитудные голограммы – самые простые в получении и первые из изобретенных трехмерных изображений. Они представляли собой черно-белую фотопленку с записанной на ней интерференционной картиной. Из первоначального излучения лишь небольшая доля идет на создание изображения, поэтому эффективность амплитудных голограмм намного уступает фазовым, которые позволяют использовать практически всю световую энергию опорной волны.

Тем не менее, качество изображений, получаемых с помощью амплитудных голограмм, можно значительно улучшить, если каким-то образом увеличить контраст между поглощающими и пропускающими свет участками.

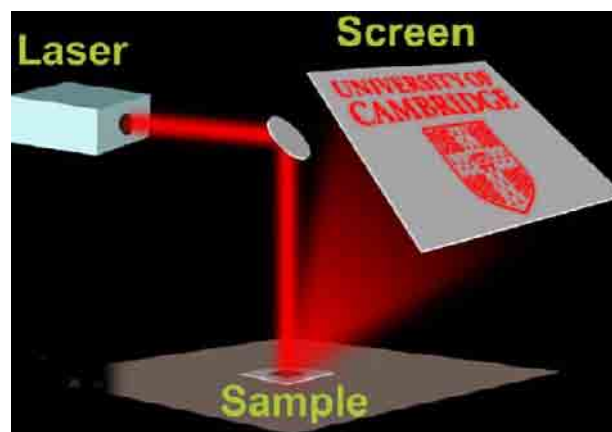


Рис. 1. Отражающая голограмма, созданная кембриджскими учеными на основе покрытия из нанотрубок [1].

Известно, что поверхность из вертикально расположенных нанотрубок является самым темным из всех покрытий, изобретенных человеком. Эффект очень похож на тот, которому обязан своим глубоким цветом черный бархат. Луч света, попадающий на ворсистую поверхность, в данном случае, в густой лес из нанотрубок, уже почти не имеет шансов выйти наружу, что позволяет достичь уровня поглощения 99.9%. Исследователи из Univ. of Cambridge (Великобритания) [1] решили воспользоваться этим для создания амплитудных голограмм высокого контраста (рис.1).

По предварительно рассчитанной структуре голограммы методом электронно-лучевой была создана подложка, на которой был выращены многостенные нанотрубки. Вместо бескрайнего леса нанотрубок на таких протравленных подложках росли отдельные рощицы, разделенные проплешинами, сквозь которые отсвечивало зеркальное покрытие (рис.2).

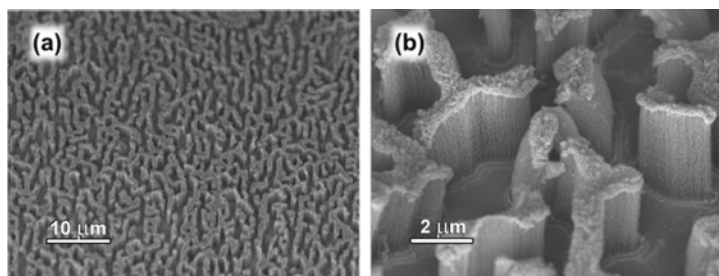


Рис. 2. Зеркальное покрытие с выращенными на нем остроязычками вертикально расположенных нанотрубок – новая разновидность амплитудных голограмм; а) и б) – изображения в электронном микроскопе при разном увеличении.

Освещая лазерным пучком такую поверхность, ученые получали на экране логотип своей *alma mater* (рис. 1). Если при создании подобных структур использовать более дешевые фотолитографические методы, то новый тип высококонтрастных амплитудных голограмм может иметь и практический интерес.

А.Пятаков

1. Y.Montelongo et al., *Appl. Phys. Lett.* **103**, 11104 (2013).

СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ Ферромагнетизм d_{xy} электронов Ti в интерфейсе $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$

Когда из двух широкозонных диэлектриков LaAlO_3 и SrTiO_3 научились делать гетероструктуру методами современной атомной инженерии, то свойства интерфейса оказались довольно неожиданными, в частности, там наблюдались сверхпроводимость и ферромагнетизм. Объемный кристалл SrTiO_3 при допировании может переходить в металлическое и сверхпроводящее состояние. В этом смысле ферромагнетизм более неожиданен, поскольку ни один из двух оксидов не имеет ферромагнитных свойств в объемном виде. Ферромагнетизм в интерфейсе на-

блюдался несколькими группами [1,2], но до сих пор не было прямых экспериментальных данных, проясняющих механизм формирования ферромагнитного состояния. В работе [3] группа авторов из Stanford Univ. (США) дала ответ на этот вопрос с помощью элементно-чувствительных методов спектроскопии рентгеновского поглощения (XAS) и рентгеновского магнитного кругового дихроизма (XMCD) на синхротроне в SSRL в Стэнфорде. Эти методы позволяют определить, обусловлен ли магнетизм тем или иным элементом, входящим в состав структуры, или внешними примесями. Все спектры были получены в режиме полного электронного выхода (TEY), для которого глубина сбора информации составляет 5-10 нм. Из угловой зависимости XMCD сигнала, пропорционального скалярному произведению $\mathbf{K} \cdot \mathbf{M}$, где \mathbf{K} – волновой вектор рентгеновских лучей, можно определить направление магнитного момента \mathbf{M} . Величина M может быть получена с высокой точностью ($\sim 0.005 \mu_B/\text{атом}$). Образцы были получены с помощью лазерного напыления нескольких элементарных ячеек (UC) LaAlO_3 на подложку SrTiO_3 (001). Транспортные свойства полученных образцов совпадали с опубликованными ранее. Измерения XAS были сделаны для контроля возможных магнитных примесей Cr, Mn, Fe, Co, Ni. В рамках разрешения 10^{12} атомов/ см^2 примеси не обнаружены.

Из рис. 1 видно, что магнитный сигнал отсутствует при поперечной ориентации, и намагниченность лежит в плоскости. Сигнал отсутствует для очень тонких (1-2 UC) слоев LaAlO_3 , и наблюдается для числа ячеек 3.3 и 10. Величина намагниченности зависит от того, какую модель принять для пространственного распределения магнитных ионов. Для равномерного распределения в изучаемом слое 5-10 нм получается $0.01 \mu_B$ на атом титана, а для модели, в которой магнитные катионы собраны в одной плоскости, примерно $0.1 \mu_B/\text{Ti}$. Внизу (рис. 1b) приведены рассчитанные спектры дихроизма от ионов Ti^{+4} и Ti^{+3} . В подложке (чистый SrTiO_3) мы ожидаем Ti^{+4} , а в интерфейсе возможно образование LaTiO_3 с Ti^{+3} . Видно, что с экспериментом совпадают спектры Ti^{+3} . Благодаря тетрагональному искажению октаэдров TiO_6 вблизи поверхности, обнаруженному в спектрах рентгеновского линейного дихроизма (XLD) в той же работе [3], имеет место расщепление t_{2g} и e_g состояний, так что орбитали с плоскостной ориентацией d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ оказываются ниже по энергии, чем с поперечной. Так что в конфигурации $3d^1$ (Ti^{+3}) заполняется d_{xy} орбиталь. Благодаря катион-анионной гибридизации часть d -электронной плотности переносится на кислород. На рис. 2 показан XMCD спектр на кислороде, подтверждающий спиновую поляризацию d_{xy} электронов вблизи энергий $E = 529.2$ эВ и отсутствие поляризации и e_g состояний на энергии 532.5 эВ.

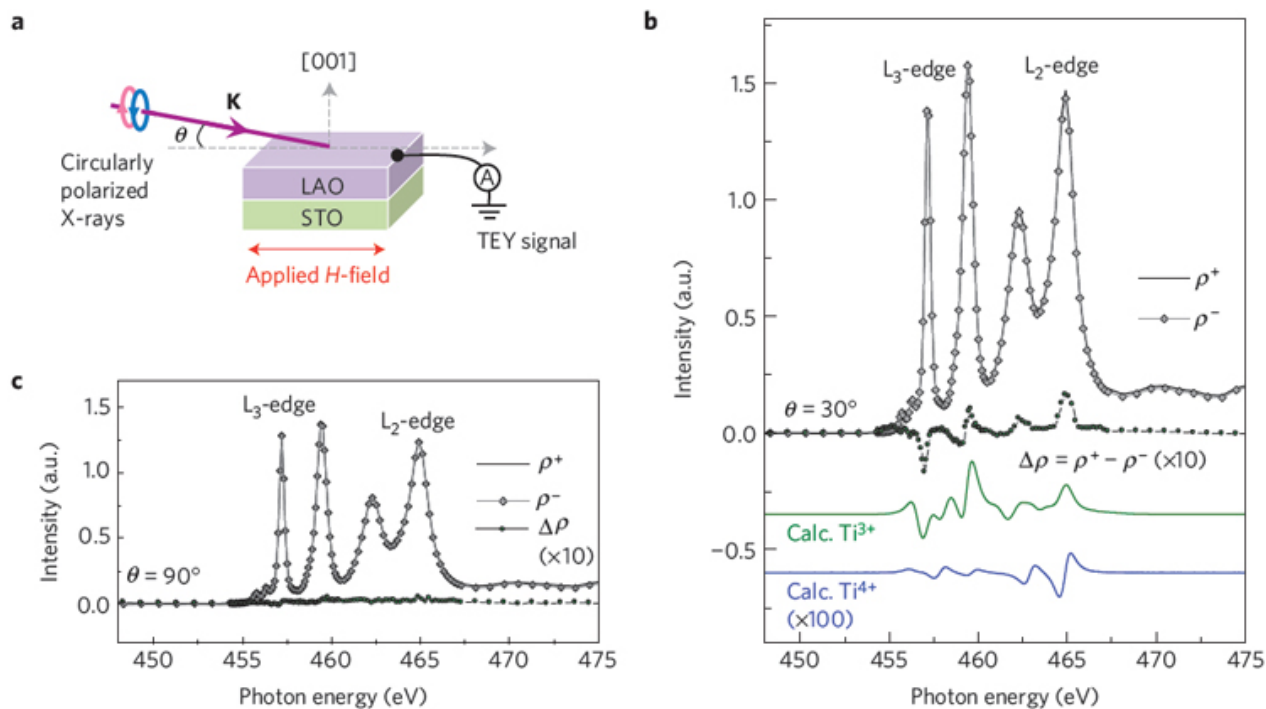


Рис. 1. XMCD от гетероструктуры $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$: схема эксперимента (a), $L_{2,3}$ поляризованные спектры XAS и их разность, XMCD, для плоскостной (b) и поперечной (c) геометрии при 10K. Показаны также расчеты XMCD в теории мультиплетов для термов ионов Ti^{+4} и Ti^{+3} .

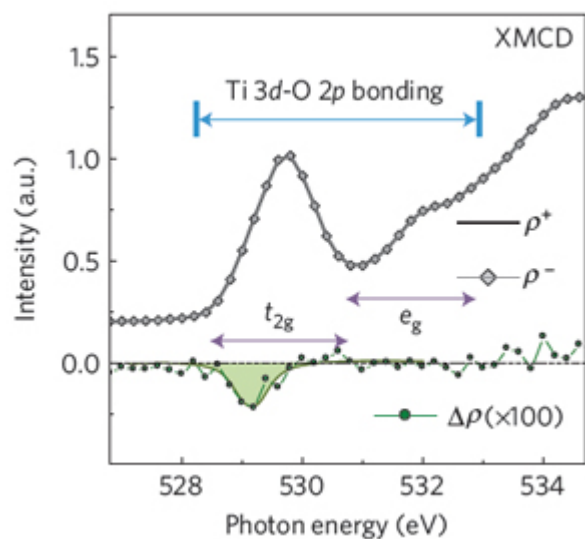


Рис. 2. Эффекты катион-анионной гибридизации в O XMCD на K-крае.

В широкозонных диэлектриках с анионными вакансиями возможен ферромагнетизм с моментами на вакансиях. Тем не менее использованные в работе [3] элементарно-чувствительные методики позволяют сделать вывод о d-электронном характере упорядочения.

С. Овчинников

1. A. Brinkman et al., *Nature Mater.* **6**, 493 (2007).
2. D.A. Dikin et al., *Phys. Rev. Lett.* **107**, 056802 (2011).
3. J.-S. Lee et al., *Nature Mater.* **12**, 703 (2013).

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

Главный 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, С. Овчинников, Л. Опенов, А. Пятаков

Выпускающий редактор: И. Фурлетова

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