

## ГРАФЕН

### *Резонансное туннелирование в гетероструктурах графен/нитрид бора/графен*

Вандерваальсовские гетероструктуры из двумерных кристаллов можно использовать для изготовления туннельных диодов, фотодетекторов и пр. Комбинация графена и гексагонального нитрида бора (h-BN) представляет особый интерес благодаря совершенству кристаллической структуры этих материалов и близости их периодов решетки. В работе [1] (Великобритания, Россия, Корея, Япония) описаны туннельные транзисторы графен/h-BN/графен, в которых графеновые слои разориентированы менее чем на  $2^\circ$  (рис. 1), что делает возможным резонансное туннелирование с сохранением, как энергии, так и импульса носителей (рис. 2).

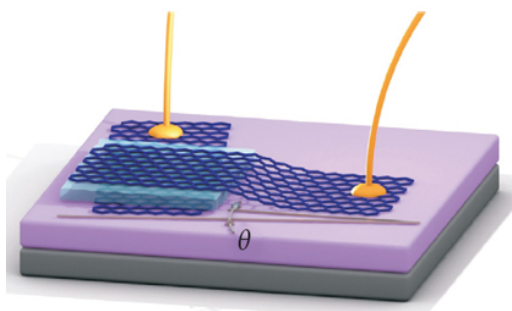


Рис. 1. Схематическое изображение туннельного устройства из работы [1]. Два слоя графена разделены барьерным слоем h-BN (голубой цвет). Здесь  $\theta$  – угол разориентации графеновых слоев. Вся гетероструктура помещена на подложку  $\text{SiO}_x/\text{Si}$ , которая выполняет также функцию электростатического управляющего электрода. Желтым цветом показаны металлические контакты Cг/Au.

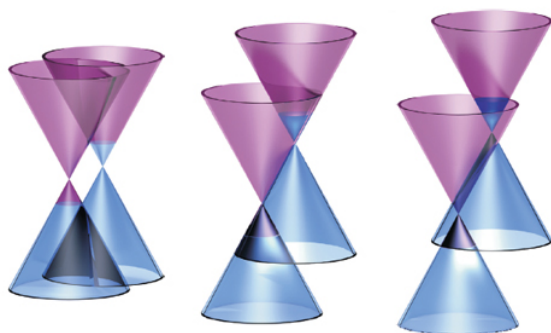


Рис. 2. Взаимное расположение дираковских точек в верхнем (левые конусы) и нижнем (правые конусы) графеновых слоях при характеристических величинах напряжения смещения и напряжения на управляющем электроде. Туннельный ток максимален при электростатической коррекции сдвига дираковских точек, возникающего из-за разориентации слоев, такой, что законы дисперсии двух слоев пересекаются по прямой линии, и большая доля электронных состояний вдоль этой линии в одном слое занята, а в другом – свободна.

И далее ...

- 2 Терагерцовый детектор из графена
- Неуловимая сверхпроводимость графита

## НАНОМАТЕРИАЛЫ

- 3 Особенности гидрирования графдина
- Что происходит с наноматериалами при сжигании мусора?

## КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

- 5 Спинные ансамбли и сверхпроводящие резонаторы

## ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

- 6 Об электронных состояниях несоизмеримых двустенных нанотрубок

## КОНФЕРЕНЦИИ

- 6 Семинар по магнетизму, 6 ноября 2014 г.  
Семинар по физике конденсированного состояния, 12 ноября 2014 г.  
Conference on Magnetism and Its Applications (MIA 2015), January 31 to February 2, 2015 Shanghai, China

Благодаря наличию на вольт-амперных характеристиках резонансного пика и участка отрицательной дифференциальной проводимости (рис. 3) при соединении такого туннельного устройства с простой индуктивно-емкостной цепью индуцируются осциллирующие ВЧ токи.

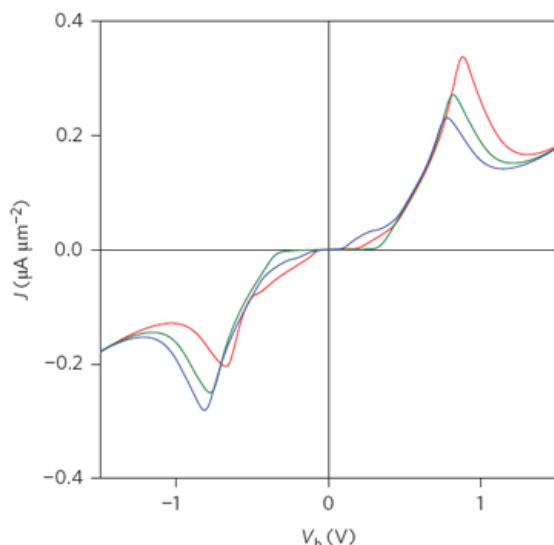


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики туннельной гетероструктуры графен/h-BN/графен при различном напряжении  $V_g$  на управляющем электроде. Красная, зеленая и синяя кривые отвечают  $V_g = +40$  В, 0 и  $-40$  В, соответственно. Толщина барьера 1.4 нм (четыре слоя h-BN), угол разориентации графеновых слоев  $\theta \approx 1.8^\circ$ .

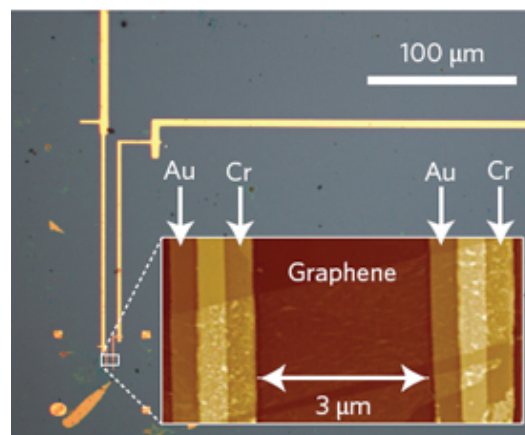
Если уменьшить паразитные емкости между контактными площадками и кремниевой подложкой, то частоту этих осцилляций можно довести до мегагерцового диапазона. Уменьшение толщины слоя h-BN до 2-3 атомных слоев или использование материала с более низким туннельным барьером (например,  $WS_2$ ) должно привести к росту туннельного тока на 4-5 порядков.

Л.Опенков

1. A.Mishchenko et al., *Nature Nanotech.* **9**, 808 (2014).

### Терагерцовый детектор из графена

В работе [1] (США, Австралия) сообщается об изготовлении детектора терагерцового излучения из графена (см. рис.). Его работа основана на фото-термоэлектрическом эффекте. Световая волна нагревает электроны графена, а расположенные по краям образца биметаллические контакты Сг/Ау играют роль стоков тепла, приводя к неоднородному распределению электронной температуры (с минимумами на контактах). Из-за различной конструкции контактов профиль энергии Ферми и, следовательно, коэффициента Зеебека асимметричен относительно центра графенового монослоя, поэтому интеграл от созданного горячими электронами градиента потенциала не равен нулю. Чувствительность детектора при комнатной температуре превышает 10 В/Вт.



Оптическая фотография детектора. На вставке – изображение устройства, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии.

1. X.Cai et al., *Nature Nanotech.* **9**, 814 (2014).

### Неуловимая сверхпроводимость графита

В Письмах в ЖЭТФ появилась статья [1] российско-германо-финской группы ученых, которая предлагает объяснение загадки, будоражащей умы исследователей на протяжении нескольких десятилетий – высокотемпературной сверхпроводимости пиролитического графита. С 70-х годов [2] и до наших дней [3] появляются сообщения о наблюдении сверхпроводимости при комнатных температурах, но эти результаты трудновоспроизводимы, а свидетельства о наличии сверхпроводящей фазы лишь косвенные.

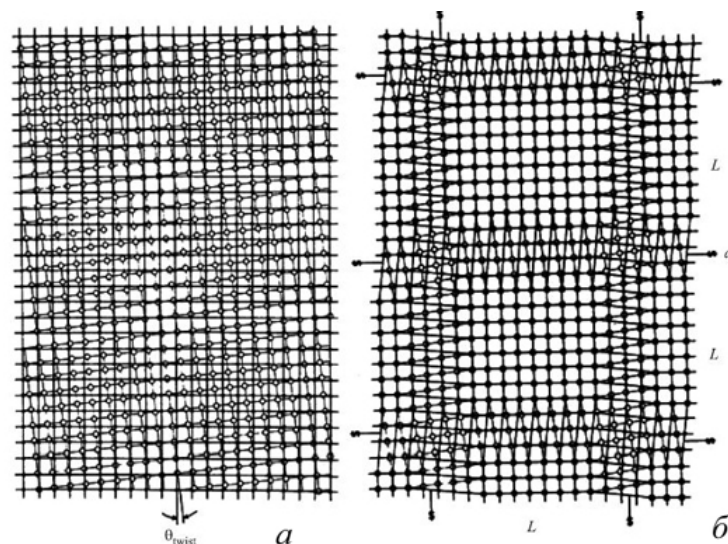


Рис. 1. Схематическое изображение возникновения дислокаций на границах гранул графита [1]:

а - первоначальное наложение друг на друга графеновых слоев, образующих небольшой угол  $\theta_{twist}$  друг с другом (для простоты показана квадратная, а не гексагональная решетка в графеновых слоях).

б - релаксировавшее состояние с большими областями совпадающих друг с другом решеток, разделенные тонкими границами – винтовыми дислокациями, в которых сосредоточено механическое напряжение и наблюдаются аномалии проводящих свойств графита.

Как полагают авторы [1], все дело в дислокациях, которые возникают там, где графеновые слои в графите повернуты на небольшой угол относительно друг друга. Вместо обычного наложения двух решеток (рис. 1а), возникают области с идеально подогнанными друг другу атомами в слоях, разделенные переходными областями – дислокациями, образующими крупномасштабную сетку с периодом от 3 до 25 нм (рис. 1б). В местах дислокаций механические напряжения приводят к образованию плоской энергетической зоны и как следствие – сингулярности в плотности энергетических состояний электронов, которая, в свою очередь, порождает высокотемпературную сверхпроводимость.

Описанный механизм позволяет объяснить особенности явления: его плохую воспроизводимость, нестабильность и слабость сигнала – ведь сверхпроводящие “коридоры” занимают малый объем по сравнению с общей толщиной графита и само их существование сильно зависит от условий приготовления: даже самая незначительная адсорбция посторонних атомов (например, водорода) может разрушить хрупкое сверхпроводящее состояние.

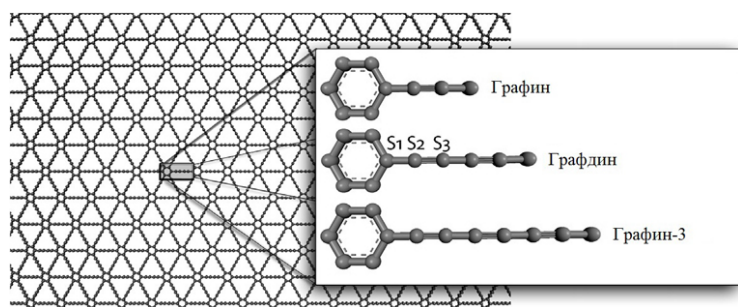
А. Пятаков

1. P. Esquinazi et al., *Письма в ЖЭТФ* **100**, 374 (2014).
2. K. Antonowicz, *Nature* **247**, 358 (1974).
3. T. Scheike et al., *Carbon* **59**, 140 (2013).

## НАНОМАТЕРИАЛЫ

### Особенности гидрирования графдина

Впервые предсказанный в 1987 г. графдин в настоящее время объединяет целый класс двумерных углеродных аллотропов, в которых бензольные кольца соединены друг с другом ацетиленовыми группами (см. рис.).



Структура графиновых систем

Интересная особенность этих материалов заключается в сосуществовании  $sp$  и  $sp^2$  гибридных атомов углерода и, в отличие от графена, они могут обладать ненулевой запрещенной зоной, что критически важно для приложений наноэлектроники. Графдин является представителем семейства графинов, в котором все ацетиленовые группы ( $-C\equiv C-$ ) замещены диацетиленовыми ( $-C\equiv C-C\equiv C-$ ). Авторы работы [1] заинтересовал механизм гидрирования, т.е. присоединения атомов

водорода к поверхности графдина, ведь его функционализация (также как и графена) вполне может использоваться для тонкой настройки электронных свойств, например изменения ширины диэлектрической щели. С помощью классической молекулярной динамики в рамках программного пакета LAMMPS авторы детально исследовали процесс гидрирования графдиновых мембран. Рассматриваемая система состояла из изолированного листа графдина размером  $185 \times 150 \text{ \AA}$  ( $\sim 6200$  атомов углерода), помещенного в атмосферу атомарного водорода ( $\sim 2500$  атомов). Для предотвращения образования молекул  $H_2$  авторы “отключили” взаимодействие между атомами водорода. Компьютерное моделирование отвечало процессу, происходящему в течение 200 пс при трех различных температурах: 300, 500 и 800 К. В результате выяснилось, что графдин обладает тремя различными максимумами химической активности, соответствующими углеродному атому между ароматическим кольцом и ацетиленовой группой ( $S_1$ ) и углеродному атому между одинарной и тройной ковалентными связями ( $S_2$ ,  $S_3$ ), см. рис. При этом для чистого графдина наиболее предпочтительными точками соприкосновения водорода с поверхностью при любой температуре являются углеродные атомы в позиции  $S_3$ , далее в порядке убывания –  $S_2$  и  $S_1$ . В случае же частично гидрированного образца приоритеты могут изменяться достаточно сложным образом.

Авторы особо отмечают, что они не наблюдали образование доменов – островков “гидрированных углеродов”, как это происходит в случае графена. Они считают это следствием пористости графдиновой структуры. В заключение отметим, что вопрос влияния гидрирования на электронные свойства графдина пока остался без ответа. Будем ждать новых результатов.

М. Маслов

1. P.A.S. Autreto et al., *Carbon* **77**, 829 (2014).

### Что происходит с наноматериалами при сжигании мусора?

Количество наноматериалов (НМ) в бытовых товарах постоянно растет (см., например, ПерсТ [1]) и, конечно, всё больше попадает в отходы и, соответственно, на мусоросжигательные станции. Исследователи из США оценили в лабораторных условиях, что происходит с наноматериалами при сжигании – какая часть попадает в выбросы в атмосферу, а какая остается в золе, как меняются их характеристики [2]. Авторы работы изучали 7 видов наночастиц:  $TiO_2$ ,  $NiO$ ,  $Ag$  NanoAmor (наночастицы серебра с полимерным покрытием для медицины и средств личной гигиены), оксид





церия,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , квантовые точки  $\text{CdS}/\text{ZnS}$  и фуллерены  $\text{C}_{60}$ , для чего готовили суррогаты медицинских/лабораторных отходов. Сначала они смешивали по 50 мг кусочков бумаги, полиэтилена (нарезанные из бутылок) и поливинилхлорида (из медицинских перчаток), а затем впрыскивали в смесь “мусора” суспензию наночастиц (каждый НМ в отдельный образец) с концентрацией 0.1; 1 и 10 масс.%. В потребительских товарах вряд ли содержится более 0.1 масс.% НМ, но авторы использовали и большее количество, чтобы полнее изучить возможные эффекты. Образцы сжигали в печи при  $850^\circ\text{C}$  в потоке воздуха. Все частицы (макро-, микро- и нано), попавшие в выброс воздуха в атмосферу, собирали для анализа в промежуточной камере с чистым воздухом. Оказалось, что независимо от концентрации добавление наноматериалов в отходы незначительно повышает выбросы частиц в атмосферу – при концентрациях НМ, отличающихся в 100 раз (0.1-10 масс.%), поскольку количество частиц выросло не больше, чем в 2 раза (рис. 1).

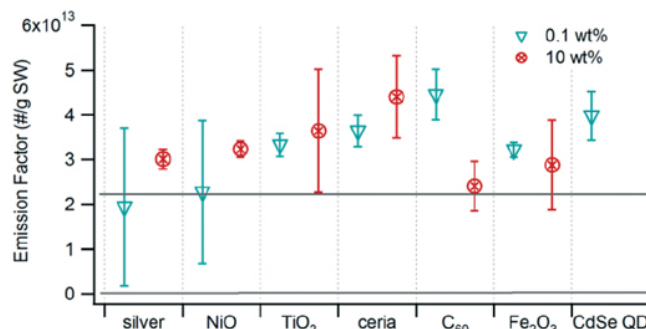


Рис. 1. Количество частиц в отходящем воздухе на 1 г сжигаемого мусора, содержащего 0.1 и 10 масс.% НМ. Горизонтальная линия – контрольный образец мусора без НМ.

Также была изучена зола, оставшаяся после сжигания мусора на дне лабораторной лодочки. Как видно из таблицы 1, основная масса НМ находится в золе, в атмосферу попадает лишь малая часть (за исключением  $\text{C}_{60}$ ).

Таблица 1. Содержание наноматериалов в отходящем воздухе и в золе

Наноматериал	Содержание наноматериала в выбросе и золе (мг/г исходного наноматериала)					
	0.1 масс.%		1 масс.%		10 масс.%	
	выброс	зола	выброс	зола	выброс	зола
Ag	21	260	1.3	240	0.44	290
NiO	24	620	a	770	a	1100
TiO <sub>2</sub>	1.9	58	0.044	110	0.035	750
Оксид церия	“0”	57	“0”	380	0.023	820
C <sub>60</sub>	“0”	“0”	180	“0”	68	“0”
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a	320	a	670	a	1000
Квантовые точки CdS/ZnS	6.6	15	5.6	57	0.040	400

a – концентрация металлов для образца мусора без НМ выше, чем для образца с НМ

“0” – не обнаружено

Интересно, что наличие в мусоре большинства НМ не только не увеличило, но даже снизило выброс в атмосферу вредных полициклических ароматических углеводородов (polycyclic aromatic hydrocarbons, s-PAH), адсорбированных на поверхности частиц. Авторы считают, что основное влияние оказывает активная площадь поверхности НМ, доступная для молекул. Для концентрации 0.1 масс.% она убывает в ряду  $\text{NiO} > \text{C}_{60} > \text{оксид церия} > \text{TiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{квантовые точки CdS/ZnS} > \text{Ag NanoAmor}$ , что в целом соответствует изменениям фактора увеличения s-PAH (рис. 2).

В предыдущей работе авторы показали, что наличие таких наноматериалов, как серебро и  $\text{TiO}_2$  повышает в выбросе в атмосферу содержание особо токсичных хлорированных фуранов [3]. Это настораживает, т.к. именно эти НМ в большом количестве содержатся в потребительских товарах. В новой работе [2] обнаружено образование некоторого количества хлоридов и сульфидов металлов, что так-

же свидетельствует о взаимодействии НМ с поливинилхлоридом.

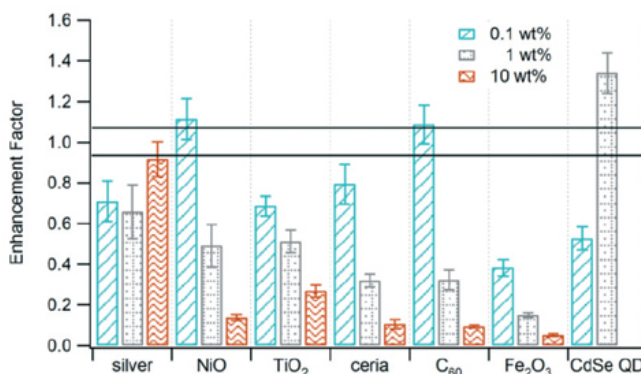


Рис. 2. Фактор увеличения s-PAH в выбросах при сжигании мусора, содержащего разные концентрации НМ. Область между горизонтальными линиями соответствует сжиганию образцов без НМ.

Авторы изучили, как изменяются размер и морфология наноматериалов при сжигании. Можно было ожидать, что для НМ, содержащих металл, эти параметры сохранятся, а НМ на основе углерода окислятся. Данные электронной микроскопии действительно показали, что частицы в золе мало изменились, хотя большинство из них образовали агрегаты (рис. 3). Вопреки ожиданиям для  $C_{60}$  не произошло окисления и, в отличие от других НМ, зна-

чительная часть  $C_{60}$  была обнаружена в отходящем воздухе. Тем не менее, основная угроза для экологии – зола после сжигания отходов, так как наноматериалы, содержащиеся в золе, попадают на мусорные свалки. По оценкам авторов [2,3] их количество в зависимости от типа НМ находится в диапазоне от 70 до 2900 кг в год (или от 550 до 22000 кг в год), если 13% (или 100%) отходов содержат 0.1 масс.% НМ.

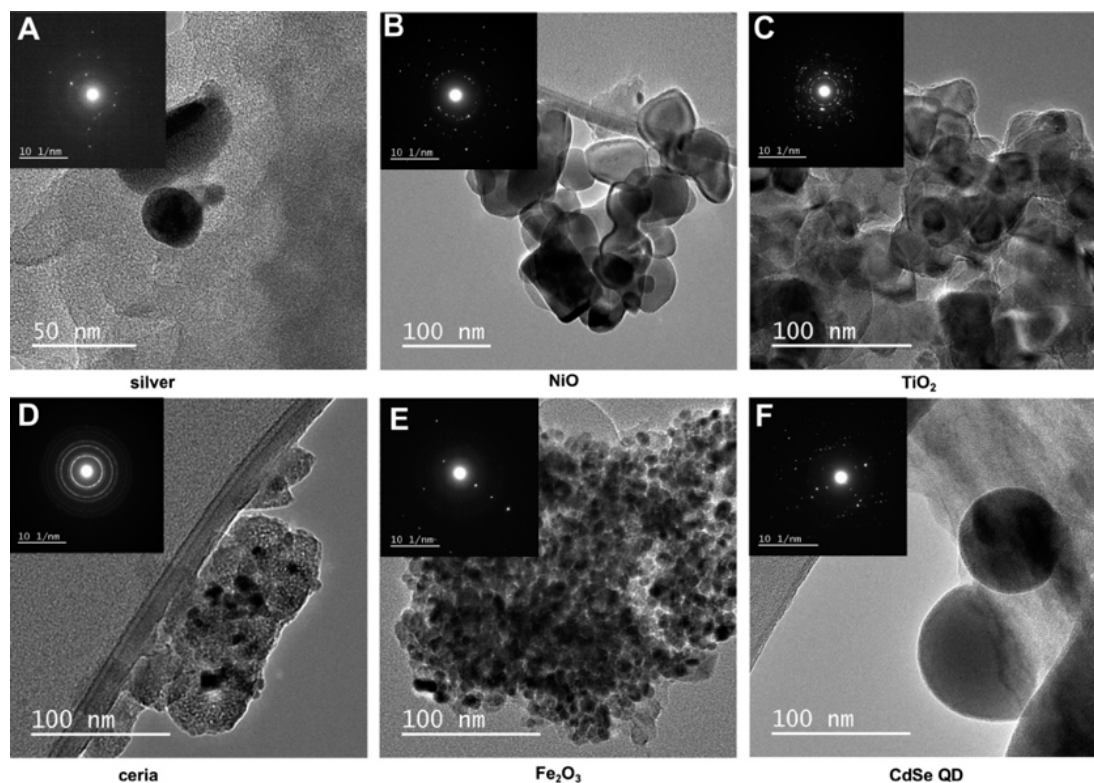


Рис. 3. ТЕМ изображения наночастиц в золе (зольном остатке).

В работах [2,3] содержится важная и интересная информация о поведении наночастиц при сжигании мусора, но сами авторы признают, что сделан только первый шаг, и необходимо провести дальнейшие полномасштабные исследования.

О. Алексеева

1. [ПерсТ 18, вып. 11/12, с. 9 \(2011\).](#)
2. E.P.Vejerano et al., *Environ. Sci. Nano* **1**, 133 (2014).
3. E.P.Vejerano et al., *Environ. Sci. Technol.* **47**, 4866 (2013).

## КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

### Спиновые ансамбли и сверхпроводящие резонаторы

К компонентам квантовых информационных устройств предъявляются очень жесткие (и зачастую противоречивые) требования: физические системы, в которых хранятся квантовые состояния, должны быть, с одной стороны, хорошо изолированы, а с другой – достаточно сильно взаимодействовать ме-

жду собой, чтобы эти состояния можно было передавать от системы к системе. Сейчас большое внимание уделяется обсуждению гибридных устройств, в которых для хранения, обработки и передачи квантовой информации используются принципиально различные физические объекты. Например, операции с кубитами можно проводить в сверхпроводниковых цепях, полученные результаты хранить в долгоживущих атомных степенях свободы, а передачу квантовой информации на большие расстояния осуществлять посредством оптических полей.

В работе [1] показано, что декогерентизация спинового ансамбля центров азот-вакансия в алмазе подавляется в режиме сильного нерезонансного взаимодействия спинов со сверхпроводниковым СВЧ резонатором. Амплитуда когерентных осцилляций между резонатором и ансамблем при этом возрастает на два порядка. Полученные результаты подтверждают теоретические предсказания.

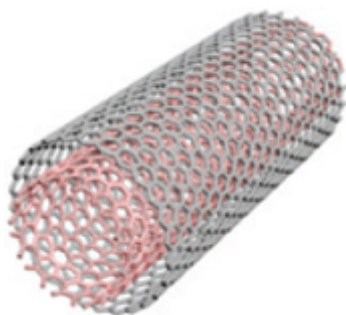
1. S.Putz et al., *Nature Phys.* **10**, 720 (2014).

## ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

### Об электронных состояниях несоизмеримых двустенных нанотрубок

Если двустенная углеродная нанотрубка (ДУНТ) образована одностенными нанотрубками с различной хиральностью, то она является несоизмеримой, и у нее нет элементарной ячейки, при трансляции которой воспроизводится вся структура. Это не позволяет использовать для расчета электронной структуры такой ДУНТ знаменитую теорему Блоха, что сильно осложняет задачу. До недавнего времени считалось, что из-за деструктивной интерференции блоховских волн внутренней и внешней стенок электронные состояния каждого слоя несоизмеримой ДУНТ существуют “сами по себе” и не оказывают друг на друга практически никакого влияния. В работе [1] (США, Китай) показано, что это не всегда так, и возможна сильная гибридизация электронных волновых функций двух слоев. В качестве доказательства авторы [1] представили экспериментальные данные по спектрам поглощения оптического излучения. Из них следует, что ширина запрещенной зоны в полупроводниковой ДУНТ может отличаться от таковой в образующих ее одностенных нанотрубках на довольно большую величину, до 150 мэВ, о чем свидетельствует синий или красный сдвиг соответствующих линий в спектрах поглощения. Полученные результаты указывают на принципиальную возможность управления электронными и оптическими свойствами несоизмеримых квазиодномерных и слоистых наноструктур.

*1. K.Liu et al., Nature Phys. 10, 737 (2014).*



## КОНФЕРЕНЦИИ

### Семинар по магнетизму, 6 ноября 2014 г.

(17-00, конференц-зал ИФП им. П.Л. Капицы РАН, ул. Косыгина, 2).

Программа

Андрей Кирилук (Radboud University Nijmegen, The Netherlands) – “Магнетизм и обменное взаимодействие в атомарных кластерах”

### Семинар по физике конденсированного состояния, 12 ноября 2014 г.

(17.00, многофункциональный зал библиотеки физического факультета МГУ, 5 этаж)

**Сергей Викторович Иванов** (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург) – “Оптоэлектроника на основе широкозонных полупроводниковых гетероструктур  $A_3N$  и  $A_2B_6$ ”

Пропуск на физический факультет слушателей семинара будет осуществляться по предъявлению паспорта.

Предварительная запись на семинар на сайте <http://nano.msu.ru/education/seminars> (до 15:00 дня семинара).

Для расширения возможностей участия в семинаре предполагается обеспечить прямую он-лайн трансляцию заседаний через сайт <http://nano.msu.ru/video.php>

Видеозапись семинара впоследствии будет доступна на сайтах <http://cm.phys.msu.ru/?q=seminar> или <http://nano.msu.ru/research/seminars/condensed/seminars>

Дополнительная информация:

тел. +7(495)939-1151

E-mail: [khokhlov@mig.phys.msu.ru](mailto:khokhlov@mig.phys.msu.ru)

### Conference on Magnetism and Its Applications (MIA 2015), January 31 to February 2, 2015 Shanghai, China

This Conference will cover issues on Magnetism and Its Applications. It dedicates to creating a stage for exchanging the latest research results and sharing the advanced research methods.

Important dates

Abstract submission deadline: **November 19, 2014**

E-mail: [phy.feb@engii.org](mailto:phy.feb@engii.org)

Web: <http://www.scirp.org/conf/mia/2015feb/>

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, М.Маслов, Л.Опенев, А.Пятаков

Выпускающий редактор: И.Фурлетова

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