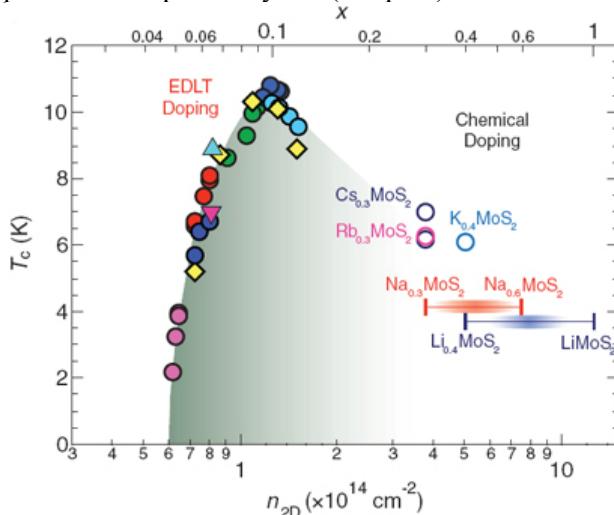


В этом выпуске:

СВЕРХПРОВОДНИКИ

Сверхпроводящий купол в электростатически допированном зонном диэлектрике

Во многих сверхпроводниках, включая купратные ВТСП, зависимость критической температуры T_c от концентрации носителей заряда n имеет куполообразный вид – с максимумом при “оптимальной” величине n . В купратах для добавления носителей в исходный моттовский диэлектрик используется химическое допирование: неизоэлектронное замещение некоторых атомов и/или изменение содержания кислорода. А вот для двумерной сверхпроводимости поверхностей и границ раздела зонных диэлектриков (например, $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$) достигнуть максимума T_c за счет химического допирования не удастся из-за возникающих при этом неоднородностей или фазового расслоения. В работе [1] японские физики избрали другой путь, применив методику электростатического допирования: они помещали тонкую чешуйку MoS_2 на подложку Nb-SrTiO_3 со слоем HfO_2 , а сверху наносили ионную жидкость. При подаче на эту структуру электрического напряжения образовывались ионы и носители заряда, которые формировали в MoS_2 двумерный электронный газ. При концентрации носителей $n_{2D} = 6.8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ возникла сверхпроводимость, причем с ростом n_{2D} критическая температура увеличивалась, проходила через максимум (10.8 К при $n_{2D} = 1.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), а затем вновь уменьшалась, образуя на фазовой диаграмме купол (см. рис.).



Фазовая диаграмма MoS_2 . Приведены результаты, полученные как при электростатическом, так и при химическом допировании.

Расчеты зонной структуры показали, что плотность состояний на уровне Ферми $N(0)$ монотонно увеличивается во всем изученном диапазоне n_{2D} , то есть уменьшение T_c в правой части купола не связано с изменением $N(0)$. Смягчение фононных мод в окрестности структурного фазового перехода здесь тоже не при чем, поскольку этот переход имеет место при гораздо более высоких n_{2D} . Так что вопрос о факторах, определяющих куполообразную концентраци-

И далее ...

ГРАФЕН

2 Измерение проводимости графеновых нанолент

Октаграфен

3 Графен для спинтроники

СПИНТРОНИКА

Пленки феррит-гранатов возвращаются

НАНОМАТЕРИАЛЫ

4 Новый алмаз

КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

Бездиссипативный транспорт атомного ферми-газа

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОЭЛЕКТРОНИКА

5 Взрывоопасность наночастиц

МАГНИТЫ

6 Будем ждать, что Новый год нам магниты принесет...

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

7 Магнитопорообразование в клетках с помощью УНТ

8 Обратимое фторирование углеродных нанотрубок

СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Гигантское спин-орбитальное расщепление в интерфейсе графен/Au/Ni

онную зависимость T_c в допированных зонных диэлектриках, остается открытым.

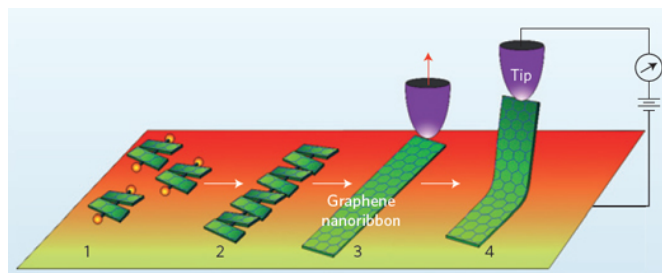
Л. Опенов

1. J.T.Ye et al., Science 338, 1193 (2012).

ГРАФЕН

Измерение проводимости графеновых нанолент

Для нанoeлектроники большой интерес представляют длинные узкие полоски графена – графеновые наноленты. В работе [1] (Германия, Сингапур, Франция) предложен оригинальный способ определения проводимости таких нанолент: один конец наноленты поднимают иглой СТМ над подложкой Au(111), так что игла и подложка играют роль электродов, а затем прикладывают к этим электродам напряжение и непосредственно измеряют проводимость расположенного между электродами фрагмента наноленты. Показано, что проводимость графеновых нанолент очень чувствительна к их размерам и форме. Так, например, изгиб наноленты приводит к экспоненциальному уменьшению ее проводимости, то есть нанолента может функционировать как переключатель. Развита в [1] методика будет полезна для разработки и отладки нанoeлектронных устройств с графеновыми нанолентами.



Самосборка наноленты из бромсодержащих углеродных молекул и измерение ее проводимости с помощью иглы СТМ.

1. M.Koch et al., Nature Nanotech. 7, 713 (2012).

Октаграфен

После открытия графена (точнее – после его отщепления от графита) вновь, уже в третий раз за последние четверть века (вспомним фуллерены и нанотрубки) резко возрос интерес к углеродным наноструктурам. Помимо графена, известны и другие квазидвумерные формы углерода, такие как, например, графайн (graphyne) (см. [1]) и графдин (graphdiyne), предсказанные теоретически 25 лет тому назад и лишь недавно полученные экспериментально. В этих аллотропах гексагональную решетку образуют не атомы углерода, а шестиугольники из связей C-C, соединенные между собой углеродными цепочками различной длины. В работе [2] на основании расчетов из первых принципов предсказан еще один квазидвумерный углеродный материал – октаграфен (octagraphene), названный так авторами потому, что основным элементом его структуры являются восьмиугольники из связей

C-C, соседствующие с квадратами (рис. 1). Энергия связи атомов в октаграфене на 0.55 эВ/атом меньше, чем в графене (то есть он метастабильен по отношению к графену), но несколько больше, чем в графайне и графдине. По своим механическим характеристикам (модуль Юнга, предел прочности, коэффициент Пуассона) октаграфен близок к графену. Что касается электронных свойств, то в отличие от графена (бесщелевого полупроводника) октаграфен представляет собой полуметалл с ненулевой плотностью состояний на уровне Ферми: его валентная зона перекрывается с зоной проводимости. При сворачивании монослоя октаграфена получают углеродные нанотрубки нового типа, причем все они оказываются металлическими.

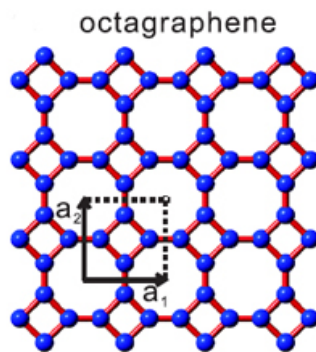


Рис. 1. Фрагмент октаграфена.

В [2] приведены также примеры необычных фуллеренов со структурными мотивами октаграфена (то есть содержащих 8- и 4-угольники). С практической точки зрения октаграфен представляет интерес

для нанoeлектроники и водородной энергетики (как аккумулятор водорода). Немаловажный вопрос заключается в том, как изготовить октаграфен. Если бы существовал слоистый октаграфит, то можно было бы, следуя Гейму-Новоселову, воспользоваться услугами скотча, то есть действовать по методу “top-down”. Но в отсутствие такового имеет смысл пойти путем “bottom-up” и попытаться “собрать” октаграфен из подходящих углеродсодержащих молекул, предварительно осажденных на подложку.

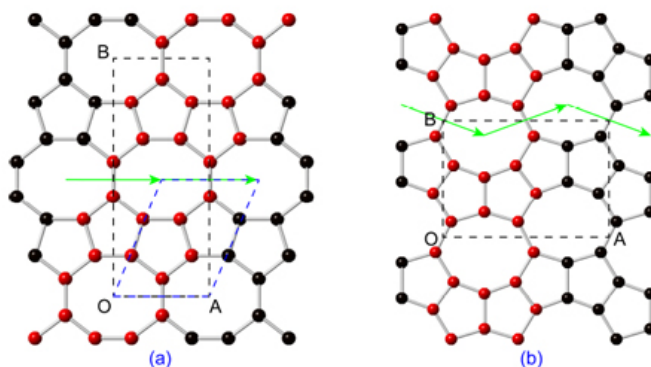


Рис. 2. Фрагменты аллотропов OPG-L (a) и OPG-Z (b).

После публикации статьи [2] появился препринт [3], в котором (опять же пока теоретически) обнаружены еще два плоских углеродных аллотропа с восьмиугольниками, OPG-L и OPG-Z. Квадратов в них нет, но есть пятиугольники (рис. 2). Как и октаграфен, оба они метастабильны по отношению к графену. Один из этих аллотропов является металлом, а другой – бесщелевым полуметаллом. При этом OPG-Z отличается сильной электронной ани-

зотропией (включая две анизотропные дираковские точки в первой зоне Бриллюэна), что может оказаться полезным для нанoeлектроники.

Л. Опенов

1. *ПерсТ 17, вып. 21, с. 1 (2010).*
2. *X.-L. Sheng et al., J. Appl. Phys. 112, 074315 (2012).*
3. *C. Su et al., E-print, arXiv:1211.4680v1 (2012).*

Графен для спинтроники

Помимо электрического заряда электрон обладает еще и “внутренним” угловым моментом – спином. Проекция спина на произвольную ось может принимать только два значения, +1/2 или -1/2, поэтому спиновые степени свободы – это естественные кандидаты для “0” и “1” в цифровых устройствах. Идея использования спинов для кодирования информации лежит в основе быстро развивающейся сейчас области – спинтроники. Для практической реализации спинтронных логических схем необходимо, прежде всего, научиться осуществлять инжекцию спинов из ферромагнитного металла (резервуара спин-поляризованных электронов) в полупроводник. Основная проблема здесь заключается в том, что при прохождении электронов через низкоомные (омические) контакты разбаланс по спинам резко уменьшается (рис. 1а), тогда как использование резистивных оксидных барьеров приводит к сильному ослаблению сигнала из-за малой вероятности туннелирования (рис. 1б). Выход предложен в работе [1], авторы которой продемонстрировали эффективную инжекцию спинового тока из сплава NiFe в кремний через ... монослой графена (рис. 1с).

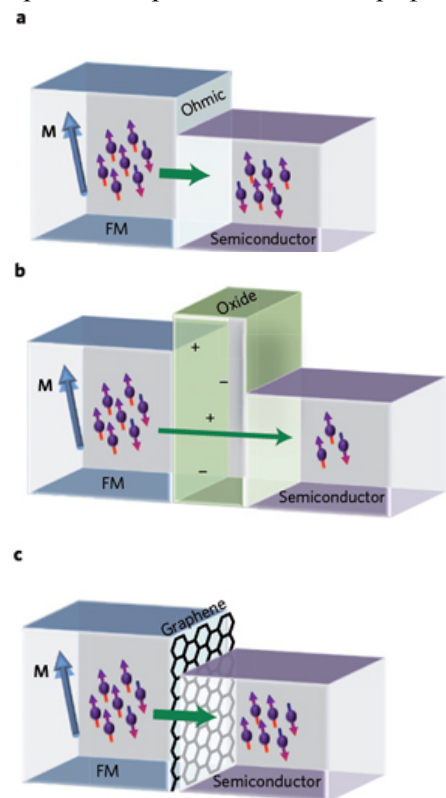


Рис. 1. Иллюстрация особенностей инжекции спинов из ферромагнетика в полупроводник через омический контакт (а), оксидный барьер (б) и графен (с).

Эксперимент проводили при комнатной температуре. Помимо атомарно узкой толщины барьера, преимущество графена перед другими материалами заключается в его химической инертности,

благодаря которой на нем практически не образуются зарядовые ловушки, и поэтому количество протуннелировавших электронов оказывается гораздо больше, чем для оксидного барьера. Кроме того, прочный графен препятствует миграции ионов из металла в полупроводник, увеличивая тем самым срок службы устройства. В дальнейшем планируется заменить однослойный графен на многослойный. Это может привести к еще большему увеличению спиновой поляризации из-за “эффекта фильтрации спинов”, обусловленного особенностями электронной зонной структуры и предсказанного теоретически.

1. *O.M.J. van't Erve et al., Nature Nanotech. 7, 737 (2012).*

СПИНТРОНИКА

Пленки феррит-гранатов возвращаются

Некогда пленки ферритов со структурой граната широко применялись в магнитной памяти, но с тех пор появились новые материалы с большой плотностью записи информации, и область применения пленок феррит-гранатов сжалась до узкоспециализированных приложений вроде оптических изоляторов или дешифровки “черных ящиков”. Однако в последнее время наметилось новое направление – спинтроника с использованием ферритов-гранатов [1,2]. Казалось бы, в самой формулировке заложено противоречие, так как спиновая электроника основана на транспортных свойствах спин-поляризованных электронов, а ферриты-гранаты являются хорошими изоляторами. Но именно это, по мнению апологетов нового вида “спинтроники без электронов проводимости” (см. ПерсТ [3]), и является их основным достоинством, поскольку перенос информации будет происходить не путем перемещения электронов, а с помощью спиновых волн. В этом случае малая константа затухания ($\alpha=3 \cdot 10^{-5}$) позволяет минимизировать потери при распространении волн, а диэлектрические свойства – существенно уменьшить омические потери.

Однако новый технологический виток требует иных материалов, и вместо пленок микронной толщины необходимо создавать нанопленки ферритов-гранатов, и вот тут-то и возникает основная трудность, поскольку при таких толщинах константа затухания оказывается в тысячи раз больше, чем в объемных материалах, что связано с возрастающей ролью шероховатости и дефектов поверхности. Недавняя статья американских ученых [4] как раз посвящена проблеме получения качественных нанопленок железо-иттриевых гранатов $Y_3Fe_5O_{12}$ (ЖИГ). Для этого исследователи воспользовались техникой импульсного лазерного осаждения. Путем оптимизации процесса осаждения и последующего отжига они получили на подложке гадолиний-галлиевого граната пленки ЖИГ с толщиной от 5 до 35 нм и шероховатостью поверхности 0.1-0.3 нм. По мере

увеличения температуры подложки и уменьшения частоты следования импульсов лазера качество пленок предсказуемо возросло. Хотя константа затухания полученных пленок пока еще на порядок отличается от лучших результатов для монокристаллов, авторам [4] удалось в 50 раз уменьшить ширину линии ферромагнитного резонанса, по сравнению с шириной ранее наблюдавшейся в нанопленках ЖИГ [5].

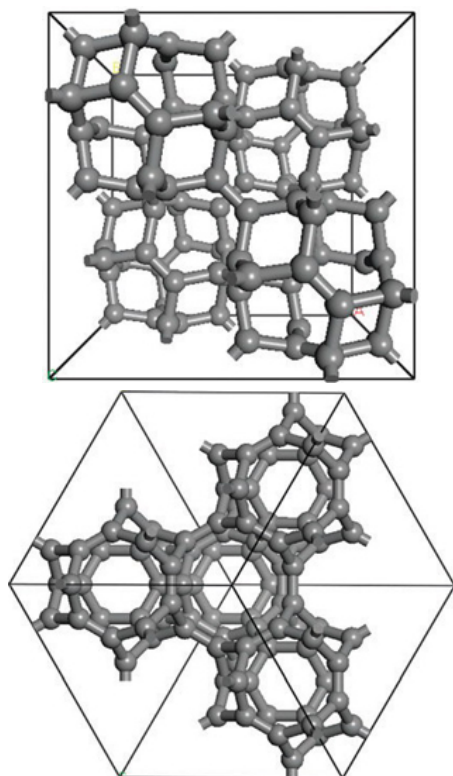
А.Пятаков

1. Y.Kajiwara et al., *Nature* **464**, 262 (2010).
2. K.Uchida et al., *Nature Mater.* **9**, 894 (2010).
3. [ПерсТ 17, вып. 7, с. 2, \(2010\).](#)
4. Y.Sun et al., *Appl. Phys. Lett.* **101**, 152405 (2012).
5. E.Popova, *J. Appl. Phys.* **90**, 1422 (2001).

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Новый алмаз

Иногда, кажется, что число материалов, которые в принципе, возможно, соорудить из атомов углерода, не просто много, а по-настоящему бесконечно. Китайские исследователи в работе [1] предложили новый трехмерный аллотроп (см. рис.), целиком построенный из трижды координированных атомов углерода и имеющий такую же пространственную группу, как и привычный алмаз ($Fd\bar{3}m$).



Кристаллическая структура sp^2 -алмаза: вид вдоль оси [001] (вверху) и оси [111] (внизу) кубической решетки.

Это соединение авторы окрестили sp^2 -алмазом. Выполнив ряд расчетов в рамках теории функционала плотности, они пришли к выводу, что sp^2 -алмаз, в отличие от алмаза обыкновенного, является полупроводником с шириной запрещенной зоны 1.66 эВ и, кроме того, он оказался гораздо стабильнее пред-

сказанных ранее гипотетических углеродных систем, таких как Т-углерод, Н6, К4-углерод и С-20, которые являются металлами. Согласно полученным данным постоянная решетки нового соединения составила 9.668 Å, плотность – 2.116 г/см³, а энергия связи – 7.179 эВ/атом. Кроме того, авторы рассчитали для sp^2 -алмаза спектр дифракции рентгеновских лучей, что, по их мнению, позволит легко выделить этот материал в результате будущих экспериментальных исследований. Авторы отмечают, что новый алмаз обладает пористой структурой, поэтому в качестве областей возможного применения уже называют хранение водорода, катализ и молекулярные фильтры.

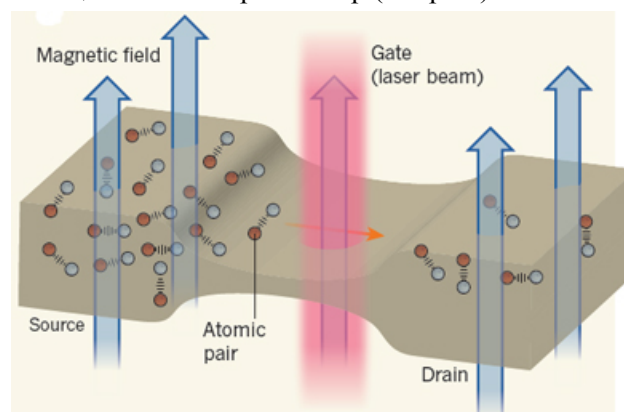
М.Маслов

1. C. He et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 680 (2013).

КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

Бездиссипативный транспорт атомного ферми-газа

В сверхтекучем и сверхпроводящем состояниях частицы (атомы гелия или электроны) могут перемещаться без сопротивления, откуда и берет свое начало приставка “сверх”. С точки зрения эксперимента основанием для использования этой приставки служит регистрация бездиссипативного течения (жидкого гелия или куперовских пар), хотя о “сверхповедении” можно судить и по косвенным признакам – наличию квантованных вихрей или эффекта Мейснера. Такие вихри недавно наблюдались и в охлажденном до очень низких температур газе фермиевских атомов, из чего был сделан вывод о его сверхтекучести, обусловленной бозе-конденсацией локальных атомных пар. В работе [1] сотрудники ETH Zürich (Швейцария) для непосредственного изучения транспортных свойств атомного ферми-газа сконструировали устройство, напоминающее полевой транзистор (см. рис.).



Два резервуара ультрахолодных атомов ⁶Li в конфигурации полевого транзистора. Взаимодействие между атомными парами контролируется магнитным полем, что дает возможность изучить режимы как слабых, так и сильных корреляций. Лазерный пучок играет роль управляющего электрода, изменяя химический потенциал канала и создавая разбаланс числа атомов в источнике и стоке.

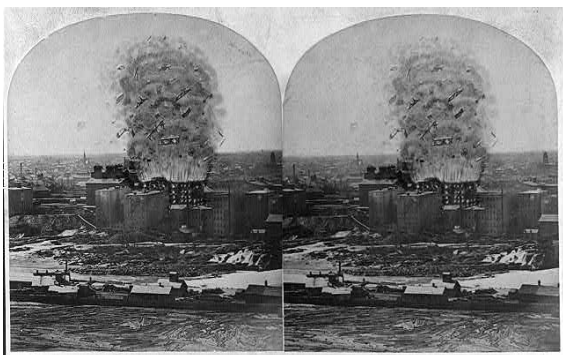
При сильном взаимодействии между атомными парами они наблюдали резкое (на несколько порядков) увеличение скорости потока частиц, обусловленное падением сопротивления при переходе в сверхтекучее состояние. При слабых корреляциях этот эффект отсутствовал, так как бозе-конденсат не образовывался и нечему было “сверхтечь”.

I. D. Stadler et al., Nature 491, 736 (2012).

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОЭЛЕКТРОНИКА

Взрывоопасность наночастиц

Во многих лабораториях мира учёные изучают воздействие наночастиц на человека и окружающую среду, оценивают возможные вредные эффекты. Об этих работах регулярно рассказывается в ПерсТе (например, [1]). Однако на ещё одну опасность, возникающую в результате развития нанотехнологий, пока обращают мало внимания. Исследователи из Канады, Норвегии и США напомнили о взрывоопасности промышленной пыли (угольной, мучной, сахарной) и показали, что температура воспламенения некоторых наноматериалов гораздо ниже, и энергии для зажигания (воспламенения) требуется в десятки раз меньше [2]! Это означает, что при производстве и обработке наноматериалов существует довольно высокий риск пожара и объёмного взрыва.



Взрыв на мельнице в Миннесоте (США) в 1878 г. (стереофотография Wikipedia)

Взрывы пыли (пылевоздушной смеси) возможны в ограниченном пространстве – в помещениях зданий, на шахтах и зерновых элеваторах и др. К первому классу взрывоопасности относят, например, легковоспламеняющуюся (и с быстрым распространением пламени) мучную пыль. Температура её воспламенения всего 250-360°C, минимальная энергия зажигания (по нормам РФ) 16.5-50 мДж. Первое документально подтверждённое исследование (С.Л. Morozzo di Bianzè, 1795г.) относится именно к взрыву мучной пыли, который произошёл в 1785 г. в Турине [3]. Когда мальчик на складе пекарни перекладывал муку из верхнего отделения в нижнее, большое количество её внезапно упало, и поднявшееся облако пыли вспыхнуло от лампы, произошёл взрыв. С.Л. Morozzo di Bianzè правильно указал на некоторые основные моменты – наличие частиц мучной

пыли, перемешанных с “горючим воздухом” (термин того времени), источника воспламенения (лампы) и ограниченного пространства. Несколько человек пострадало, но, к счастью, никто не погиб. Опасность взрывов резко возросла в результате развития промышленности. Авторы обзора [4], посвящённого взрывам пыли, привели около сотни примеров за период с 1785 по 2004 г., почти в каждом случае были погибшие. Считается, что в любой индустриальной стране каждый день происходит, по меньшей мере, один взрыв пыли! [4].

В последние годы объём производства наноматериалов резко вырос. В недалёком будущем могут появиться крупные заводы. При синтезе и обработке наноматериалов обязательно возникнет и “нанопыль”. Тем не менее, исследований её взрываемости пока очень мало. Экспериментальные данные, полученные в разных лабораториях для порошков, показывают, что в большинстве случаев чувствительность к воспламенению от электрической искры и интенсивность горения растут при уменьшении размера частиц в пылевом облаке (и, соответственно, при увеличении удельной поверхности). На рис. 1 показана зависимость минимальной энергии зажигания (воспламенения) МПЕ от размера частиц Al, полиэтилена и оптического отбеливателя; на рис. 2 – зависимость максимальной скорости роста давления $(dP/dt)_{MAX}$ от удельной поверхности частиц алюминия [5].

Рис. 1. Зависимость МПЕ (мДж) от размера частиц для Al, полиэтилена и оптического отбеливателя.

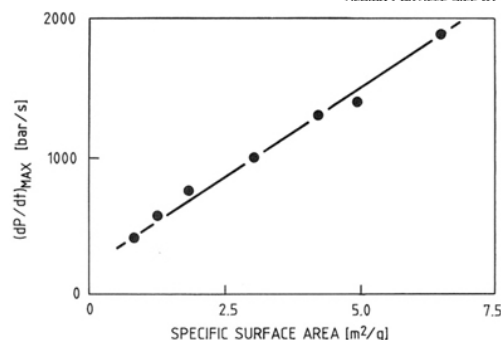
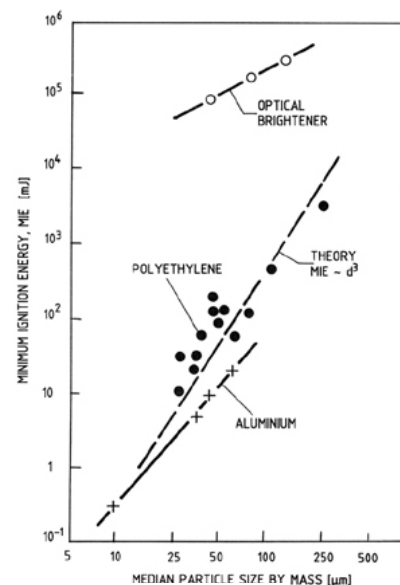


Рис. 2. Влияние удельной поверхности Al-пыли на $(dP/dt)_{MAX}$. Точка 6.5 м²/г соответствует 340 нм сферическим частицам или хлопьям толщиной 110 нм.

Тенденции, представленные на рис. 1, 2 и подтверждённые в ряде других экспериментов, говорят о том, что при переходе к нанодиапазону взрывоопасность пыли должна возрасти. Авторы работы [2] проанализировали все доступные данные для некоторых типов “нетрадиционной”, мало изученной пыли, в том числе сферических наночастиц. Действительно, минимальная энергия зажигания (воспламенения) МИЕ для металлических наночастиц в десятки раз меньше, чем для мучной, сахарной и др. пыли – меньше 1 мДж (это нижний предел чувствительности аппарата, который обычно используется для измерения МИЕ). Данные для Al приведены в таблице. Как можно видеть, максимальное давление взрыва P_{max} растёт при переходе в нанодиапазон, минимальная концентрация воспламенения МЕС существенно не меняется, а минимальная энергия зажигания (воспламенения) резко уменьшается – как минимум в 60 раз.

Взрывоопасность частиц Al разных размеров [2].

Размер частиц	P_{max} (бар)	МЕС (г/м ³)	МИЕ (мДж)
40 мкм	5.9	35	60
100 нм	12.5	50	< 1
35 нм	7.3	40	< 1

Но, возможно, всё не так страшно. Существуют физические процессы, которые могут уменьшить опасность взрыва нанопыли. Как известно, получить дисперсную фазу наночастиц очень сложно, и маловероятно, что в воздухе возникнет облако нанопыли из отдельных частиц. Но даже если это и произойдёт, то коагуляция очень быстро приведёт к образованию агрегатов 10-200 мкм, то есть выходящих за пределы нанодиапазона. Например, эксперименты показали, что взрывоопасность многостенных углеродных нанотрубок из-за образования агрегатов размером 200 мкм ниже, чем у сажи [2].

Тем не менее, как уже говорилось выше, исследований взрываемости нанопыли недостаточно. Нельзя забывать о риске взрыва, который существует при обработке наноматериалов (дроблении, измельчении, очистке, перемешивании, упаковке и др.) из-за чрезвычайно малой энергии зажигания. Как писал ещё в 1795 г. в связи со взрывом мучной пыли С.Л. Мороззо ди БIANZÈ, “игнорирование необходимых мер предосторожности и преступная халатность часто приводили к большим бедам и потерям, чем самый изощрённый злой умысел”.

О.Алексеева

1. *ПерсТ 18, вып. 9, с. 4 (2011).*
2. S.M.Worsfold et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 7651 (2012).
3. T.Skjold et al., <http://cigr.ageng2012.org/>
4. T.Abbasi et al., *J. of Hazard. Mater.* **140**, 7 (2007).
5. R.K. Eckhoff, *J. Loss Prevent. Proc. Ind.* **25**, 448 (2012).

МАГНИТЫ

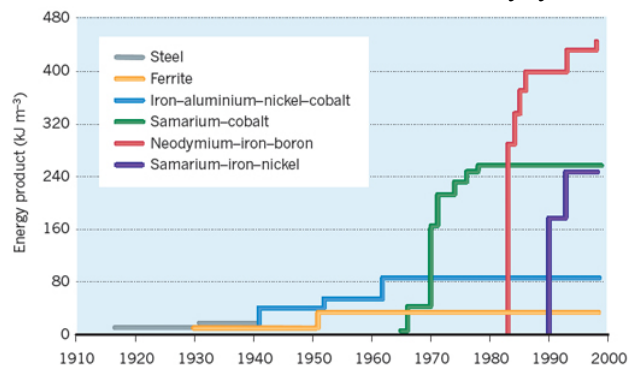
Будем ждать, что Новый год нам магниты принесет...

В двух недавних обзорах [1, 2] проанализированы проблемы создания новых типов магнитов, являющихся сердцем многих современных устройств – от мобильных телефонов до высокоэффективных мощных машин. Многие приборы, которые являются частью зеленых технологий, также нуждаются в магнитах: электрические машины содержат несколько килограммов редкоземельных элементов, а трехмегаваттные турбины требуют до 1.5 тонн. Спрос на магниты увеличился с 30 тыс. т в 1980 г. до 120 тыс. т в 2010 г. и предположительно составит 200 тыс. т в 2015 г. Изготовление мощных магнитов является важной задачей, которая должна учитывать два фактора: мощность магнитов и их стоимость. Появление магнитов нового поколения может решить обе проблемы одновременно. Решение заключается в комбинировании наночастиц редкоземельных металлов с наночастицами более дешевых магнетиков, т.е. в создании сверхсильных магнитов с меньшим содержанием дорогих элементов.

Постоянные магниты черпают свою силу из орбитального и спинового момента неспаренных электронов, которые выстраиваются под действием магнитного поля и остаются упорядоченными после его отключения. Магниты могут быть ранжированы по энергии их магнитного поля, измеряемой в Дж/м³ (см. рис.).

В течение двадцатого века мощность магнитов скачкообразно росла по мере появления новых материалов (см. рис.). В 50-х лучшие магниты создавались из сплава железа, алюминия, никеля и кобальта и имели плотность энергии 40 кДж/м³. В 60-х появилось первое поколение редкоземельных магнитов на основе самария и кобальта с плотностью магнитной энергии 250 кДж/м³. В 80-х исследователи создали магниты на основе сплава неодим-железо-бор, которые являются рекордсменами по магнитной энергии – 470 кДж/м³. Если магниты должны работать при высоких температурах, например, в двигателях машин, в сплав добавляют диспрозий.

Сегодня эта тенденция замедлилась, однако есть надежда на новый скачок в ближайшем будущем.



Главной целью является объединение мощности магнита (как в железокобальтовых соединениях) с их стабильностью (как в сплавах неодим-железо-бор). Один из путей – столь плотная упаковка двух типов наночастиц, что поверхностные электроны соседних наночастиц влияют друг на друга, сохраняя спины выстроенными. Теоретически эффективность 960 кДж/м³ может быть достигнута при 5% содержании редкоземельного металла от веса магнита. Однако достичь нужной концентрации нелегко.

Зерна такого композита должны быть малы (10 нм или менее), иметь правильную кристаллическую структуру, быть выстроены в одном направлении и быть плотно упакованы. Одновременное достижение всех этих условий является сложной технологической задачей. Кроме того, редкоземельные наночастицы нужно стабилизировать, поскольку они легко окисляются, что ухудшает свойства магнитов.

Евросоюз в последний год выделял круглые суммы для исследовательских групп, которые предложат, как избавиться от редкоземельных элементов в сильных магнитах. Однако большинство исследователей воспринимает это желание как очередную научную шутку.

В обзоре [2] были рассмотрены лишь наиболее сильные магниты, и не учтены такие важные характеристики, как отношение энергии поля к массе магнита (достигающее больших величин в молекулярных магнетиках), не учтены магниты с легким перемагничиванием, нужные в ряде отраслей промышленности и многие другие. Будем надеяться, что в новом году совершится новый скачок в создании сверхсильных и прочих сверхмагнитов.

О.Коплак

1. N.Jones, *Nature* 472, 22 (2011).

2. O.Gutfleisch et al, *Adv. Mater.* 23, 821 (2011).

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

Магнитопорообразование в клетках с помощью УНТ

Как известно, живая клетка заключена в плотную оболочку (мембрану), изолирующую клетку от проникновения различных веществ. С одной стороны, такая структура способствует выживанию клетки в условиях изменяющегося окружения, но с другой стороны, подобная изоляция препятствует возможному направленному воздействию на клетку посредством введения лекарственных препаратов, генного материала или, в случае клеток злокачественных опухолей, ее уничтожению. Традиционный способ открытия клеточных пор обеспечивающий возможность введения в клетку различных соединений, основан на использовании импульсного электрического поля, воздействие которого вызывает изменение характера распределения пор по размерам. Такой способ, называемый электропорообразованием (ЭПО, electroporation), достаточно

хорошо изучен и получил широкое распространение в экспериментальной медицине. Применение импульсного электрического поля существенно расширяет возможности клеточной терапии и позволяет сравнительно легко вводить в клетку лекарственные препараты, генный материал или вещество, вызывающее гибель клетки.

Недавно благодаря усилиям исследователей Univ. of Dundee (Великобритания) [1], арсенал средств клеточной терапии пополнился новым методом, при котором открытие клеточных пор происходит в результате действия слабого магнитного поля. Этот метод, названный магнитопорообразование (МПО, magnetoporation), основан на использовании многослойных углеродных нанотрубок (УНТ), которые приобретают магнитные свойства под действием внешнего магнитного поля.

Для этого покрытые тонкой полимерной пленкой УНТ диаметром около 100 нм и длиной около 1 мкм диспергировали в воде. В силу присутствия небольшого количества примесей (на уровне 5%), преимущественно железа, трубки обладали магнитными свойствами. При включении магнитного поля небольшой интенсивности (40–75 мТ), вращающегося со скоростью 12–20 об/мин., трубки, имеющие магнитный дипольный момент, начинали вращаться, что приводило к их взаимному притяжению и образованию жгутов. Как скорость вращения трубок, так и степень их агрегации, зависели от степени очистки; при этом вращение и небольшое количество агрегатов наблюдались даже в случае использования УНТ с содержанием примесей на уровне 1%.

Эффект увеличения проницаемости мембраны в результате МПО исследовали на примере клеток пораженного злокачественной опухолью легкого человека. Клеточные культуры в течение 20 мин подвергали воздействию магнитного поля индукцией 20, 40 и 75 мТ в присутствии многослойных УНТ. При индукции выше 40 мТ наблюдали заметное снижение выживаемости клеток, что указывает на пороговый характер воздействия магнитного поля. Контрольный эксперимент показал, что при отсутствии УНТ магнитное поле не оказывает никакого влияния на рост и выживаемость клеток. Наблюдения, выполненные с помощью атомно-силового микроскопа, показали, что поверхность клеточных мембран в результате воздействия вращающегося магнитного поля в присутствии УНТ становится значительно более шероховатой.

В качестве основного механизма воздействия магнитного поля на клетки в присутствии УНТ авторы рассматривают механические силы, действующие на мембрану при наличии вращающегося магнитного поля и приводящие к ее разрыву при превышении пороговой величины напряжения (0.004–0.006 Дж/м²). Для проверки этого предположения был проведен специальный эксперимент, в котором об-

разование пор в структуре мембраны фиксировали с помощью люминесцирующего красителя, проникающего в мембрану в результате действия вращающегося магнитного поля. Согласно результатам этого эксперимента, в отсутствие УНТ действие вращающегося магнитного поля с индукцией 75 мТ практически не вызывает проникновения красителя в клетки, в то время как введение УНТ приводит к окрашиванию примерно 20 % клеток. Количественный рост проницаемости клеточных мембран коррелирует с наблюдаемым влиянием вращающегося магнитного поля на выживаемость клеток. Тем самым результаты выполненных экспериментов указывают на возможность стимулирования проницаемости клеточных мембран для различных лекарственных препаратов и разрушения раковых клеток в результате воздействия вращающегося магнитного поля в присутствии УНТ.

А.Елецкий

1. D.Liu et al., Nano Lett. 12, 5117 (2012).

Обратимое фторирование углеродных нанотрубок

Химическая функционализация углеродных нанотрубок (УНТ) приводит к значительному изменению их физико-химических характеристик, а, следовательно, к расширению области использования этого нового материала. Одним из первых радикалов, присоединение которых к УНТ оказалось возможным без существенного изменения их структуры, являются атомы фтора, образующие с атомами углерода ковалентную химическую связь. Фторирование УНТ приводит к снижению их электропроводности и к увеличению их диаметра, что привлекает исследователей, заинтересованных в прикладном использовании нанотрубок. Несмотря на интерес ученых к проблеме фторирования УНТ, процесс фторирования до сих пор до конца не изучен, что связано с трудностью фиксации фторированных атомов углерода на поверхности нанотрубки. Некоторого прогресса в этом направлении удалось достигнуть группе исследователей из Rice Univ. (США) [1], которые провели не только фторирование УНТ, но также обратную процедуру – восстановление однослойных и двухслойных УНТ.

Фторирование однослойных и двухслойных УНТ проводили в течение двух часов в потоке F_2+He (1:4) при температурах 150 и 200°C, соответственно. Полученные образцы исследовали с помощью сканирующего туннельного электронного микроскопа (STM), рентгеновского фотоэлектронного спектрометра, ИК Фурье-спектрометра и спектрометра комбинационного рассеяния (КРС). Как следует из измерений методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, степень фторирования образцов однослойных и двухслойных УНТ соответствует отношению $C/F = 2/1$ и $3/1$. Такое соотношение показывает, что в двухслойных УНТ фторированию под-

вергается только внешний слой нанотрубок, причем степень фторирования этого внешнего слоя совпадает со степенью фторирования однослойных УНТ. Анализ ТЕМ изображений указывает на значительное увеличение диаметра УНТ в результате фторирования (с 1.2–1.5 нм до ~ 3 нм). Это наблюдение согласуется с опубликованным ранее сообщением об увеличении в результате фторирования длины C–C связи с 0.142 нм до 0.156 нм. Анализ ТЕМ изображений указывает также на явление укорачивания УНТ в результате фторирования. При этом фторирование двухслойных УНТ приводит к уменьшению длины внешней нанотрубки.

Восстановление фторированных УНТ проводили в результате термообработки при температуре 400°C в течение часа. ТЕМ измерения показывают, что в результате восстановления нанотрубок их диаметр уменьшался до исходного. Фторирование и последующее восстановление образцов УНТ было подтверждено анализом спектров КР. На этих спектрах ясно видно, что присоединение относительно тяжелых атомов фтора к гексагональной решетке углерода сопровождается исчезновением радиальных дышащих мод.

А.Елецкий

1. J.H.Kang et al., Chem. Phys. Lett. 534, 43 (2012).

СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Гигантское спин-орбитальное расщепление в интерфейсе графен/Au/Ni

Многочисленные попытки интегрировать графен в спинтроннику пока что не привели к существенным успехам. Его применению как активного элемента мешает слабое спин-орбитальное взаимодействие в графене (расщепление 0.05 мэВ). Группа исследователей из Германии, США и России [1] сообщает об обнаружении гигантского (100 мэВ) спин-орбитального расщепления в интерфейсе графен/Au/Ni по данным фотоэлектронной спектроскопии с угловым (ARPES) и спиновым разрешением. ARPES измерения были выполнены с помощью установки UE112-PGM на синхротроне BESSY II в Берлинском исследовательском центре им. Гельмгольца (Германия). Разрешение по спину получено с применением спинового поляриметра моттовского типа. На подложку W(110) наносили слой размагниченного Ni(111) толщиной 15-20 монослоев, который покрывали сверху монослоем графена. Интеркаляцию золотом проводили напылением на графен одного монослоя Au с последующим отжигом при 750 К, в результате чего атомы золота проникали под слой графена и формировали интерфейс графен/Au/Ni. Структуру интерфейса контролировали методами сканирующей туннельной микроскопии (STM) и дифракции медленных электронов (LEED) (рис. 1a, b). Зонная структура, полученная методом ARPES, показана на рис. 1c, на котором видна линейная зависимость от волнового вектора

вблизи конической точки К и гибридизация p - d состояний графена и золота. Спиновое расщепление показано на рис. 1d.

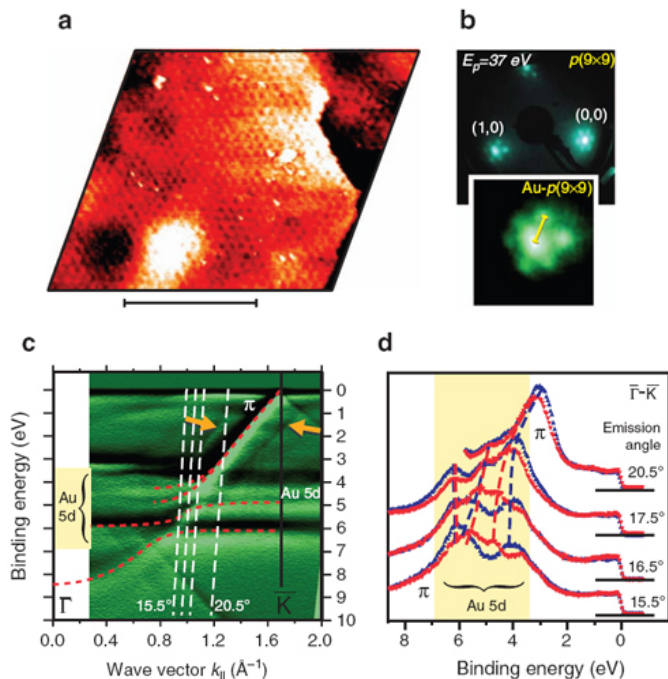


Рис. 1. Сверхструктура 9×9 для 1.1 монослоя Au под графеном по данным STM (a) и LEED (b); отрезок, иллюстрирующий масштаб изображения, имеет длину 40 нм. Гибридизация p - d состояний графена и золота обозначена красными пунктирными линиями (c), оранжевые стрелки показывают реплики зон вследствие сверхструктуры 9×9 . Белые штриховые линии показывают величины волновых векторов, для которых спин-зависимые спектры приведены на (d). Красным и синим цветом выделены противоположные направления спина электрона, желтым показаны $5d$ состояния Au.

Авторы также выполнили моделирование атомной и электронной структуры в рамках теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении (GGA), рис. 2. Расчет выявил сильную гибридизацию p_z -состояний графена и d_{z^2} , d_{yz} состояний золота.

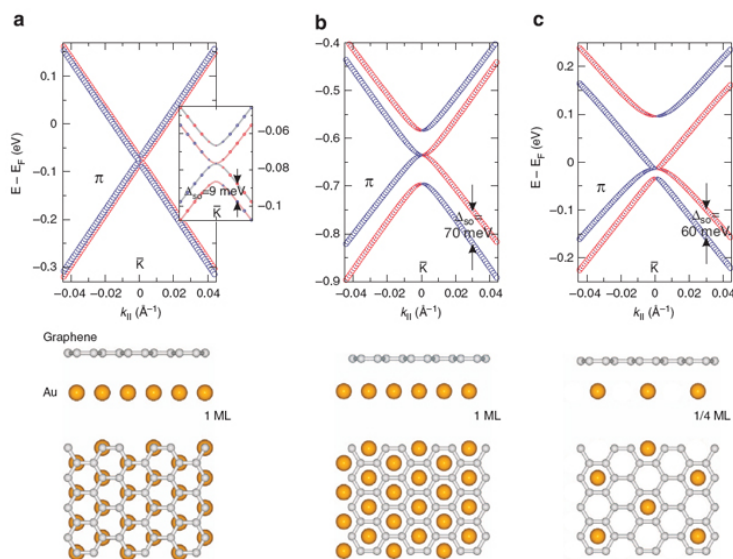


Рис. 2. Геометрия интерфейса и расщепление Рашбы для дираковского конуса. Внизу показана геометрия адатомов золота под монослоем графена – вид сверху и сбоку; сверху – закон дисперсии электронов с расщеплением по спину. Монослой Au над углеродом (a) нарушает псевдоспиновую симметрию подрешеток A, B и приводит к расщеплению 9 мэВ, показанному на вставке сверху, расстояние Au–C – 0.33 нм. Монослой Au над центрами углеродных 6-угольников (b) приводит к сближению Au–C до 0.25 нм и увеличению расщепления Рашбы, но это структура неустойчива. Частичное заполнение центров углеродных 6-угольников (c) стабилизирует сверхструктуру адатомов Au и сохраняет большое спин-орбитальное взаимодействие.

С.Овчинников

I. D. Marchenko et al., Nature Commun. 3, 1232 (2012).

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, О.Коплак,

М.Маслов, С.Овчинников, Л.Опенев, А.Пятаков

Выпускающий редактор: И.Фурлетова

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