

В этом выпуске:

ГРАФЕН

Двухслойный графен: чудеса на “магических углах”

Вскоре после открытия графена стало понятно, что две графеновые плоскости, наложенные одна на другую (двухслойный графен), – не менее интересный объект, чем графен однослойный. Количество посвящённых ему работ уже исчисляется тысячами. Чтобы понять, насколько обширна эта область, достаточно заглянуть в обзорную статью [1]. Например, стоит лишь повернуть слои графена друг относительно друга на небольшой угол, и сразу возникнет модулированная структура, напоминающая муаровый узор в некоторых тканях. При малых углах поворота элементарная ячейка такой муаровой сверхрешётки может быть очень велика (до нескольких сотен и более атомов) (рис. 1).

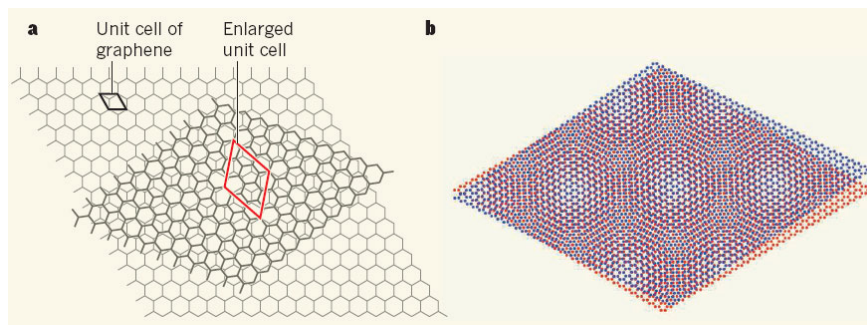


Рис. 1. Образование муаровой сверхструктуры при относительном повороте двух графеновых плоскостей: а - увеличение элементарной ячейки; б - схематическое изображение муаровой сверхструктуры [4].

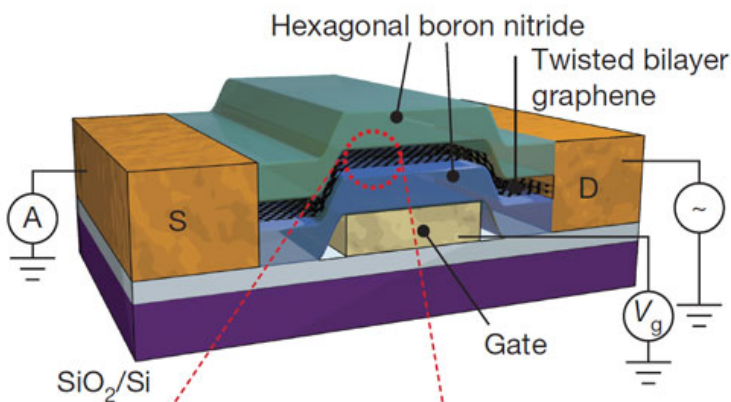


Рис. 2. Схематическое изображение образца, использованного при изучении повернутого двухслойного графена. [2].

Существенный шаг в изучении такого повернутого двухслойного графена был сделан в работах [2, 3]. Авторам этих работ удалось разработать технологию изготовления образцов, при которой угол поворота слоёв можно контролировать с

И далее ...

3 Графен для спинтроники

СПИНТРОНИКА

4 На пути к магнонной стрейнтронике

НАНОМАТЕРИАЛЫ

5 Наночастицы доставляют питательные вещества в сельскохозяйственные растения

6 Новая эра высокоэнергетических кристаллов

КОНФЕРЕНЦИИ

8 Smart NanoMaterials 2018: Advances, Innovation and Application (SNAIA2018), 10th to 13th of December 2018, Paris, France

точностью до десятых градуса. Двухслойку помещали в конструкцию, позволяющую управлять концентрацией носителей тока с помощью напряжения на затворе (см. рис. 2).

Исследователей интересовали предсказанные ранее теоретиками “магические углы” поворота. При магическом угле кинетическая энергия электронов вблизи точек Дирака сравнивается с энергией межслоевой гибридизации. В результате фермиевская скорость падает практически до нуля, и на месте точки Дирака возникает плоская (почти бездисперсионная) зона с высокой плотностью электронных состояний и большой эффективной массой носителей тока (см. рис. 3).

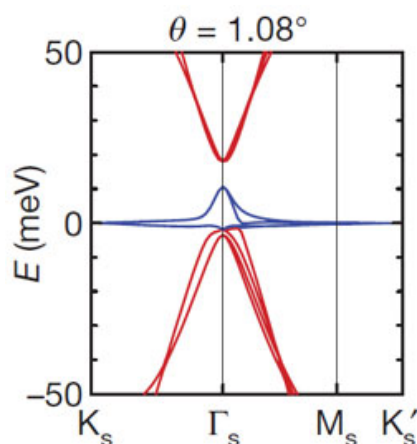


Рис. 3. Образование плоской зоны в двухслойном графене при повороте на магический угол [2].

Зонные расчёты показывают, что первый такой магический угол равен примерно 1.1° . Авторы работ [2, 3] изготовили несколько образцов с углами поворота близкими к этой величине и провели их многостороннее исследование. Прежде всего, они сосредоточились на эффектах, связанных с плоскими зонами. Действительно, если зона очень узкая, то уже при сравнительно небольшом кулоновском отталкивании электронов на одном узле решётки мы имеем дело с пределом сильных электронных корреляций. Тогда даже при половинном заполнении зоны проводимости (один электрон на узел) в спектре элементарных возбуждений возникает щель, поскольку нахождение двух электронов на одном узле крайне невыгодно из-за их сильного кулоновского отталкивания. Такое состояние со щелью называется моттовским диэлектриком, и оно действительно наблюдалось при магических углах. При изменении с помощью затвора эффективного числа носителей тока щель в спектре проявляется не только для полностью заполненных минизон

(возникающих за счёт муаровой сверхрешётки), но и для наполовину заполненных, что представляет собой явное проявление состояния моттовского диэлектрика. При этом в повернутом двухслойном графене это состояние не имеет признаков какого-либо магнитного упорядочения, в отличие от купратов, где оно антиферромагнитно. Но, что самое любопытное – при отклонении от половинного заполнения в ту или иную сторону повернутый на магический угол графен становится сверхпроводником. Максимальная температура сверхпроводящего перехода T_c , наблюдавшаяся в [3] равна 1.7 К. Вроде бы она невелика, но и носителей тока в минизоне немного. Поэтому отношение T_c к энергии Ферми оказывается выше, чем в купратах, что свидетельствует об относительной прочности сверхпроводящего спаривания. Таким образом, на фазовой диаграмме по обе стороны от моттовского диэлектрика мы имеем два сверхпроводящих “купола” (см. рис. 4).

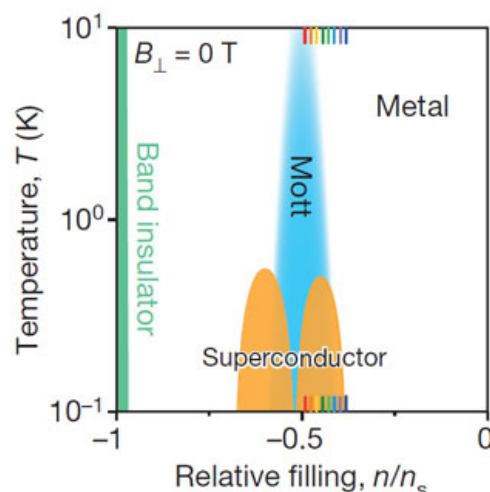


Рис. 4. Фазовая диаграмма на плоскости температура–заполнение минизоны с двумя сверхпроводящими “куполами” вокруг состояния моттовского диэлектрика. [3]

Эти результаты вызвали немедленную реакцию теоретиков (см, например, [4, 5, 6]). Утверждается даже, что работа [3] является провозвестником эры углеродной сверхпроводимости. Поживём, увидим.

1. A.V.Rozhkov et al., *Phys. Reports* **648**, 1 (2016).
2. Y.Cao et al., *Nature* **556**, 43 (2018).
3. Y.Cao et al., *Nature* **556**, 80 (2018).
4. E.J.Mele, *Nature* **556**, 37 (2018).
5. G.E.Volovik, *Письма в ЖЭТФ* **107**, 537 (2018).
6. В.Ю.Ирхин, Ю.Н.Скрябин, *Письма в ЖЭТФ* **107**, 684 (2018).

Графен для спинтроники

Графен знаменит своими уникальными транспортными свойствами, но вот его магнитные характеристики не очень выразительны. Действительно, для использования графена в качестве канала спинового транзистора, в котором под влиянием электрического поля управляющего электрода (затвора) происходит прецессия спина пролетающих электронов, требуется достаточно сильное спин-орбитальное взаимодействие. Это взаимодействие является сильным в полупроводниках группы $A^{III}B^V$ благодаря эффекту Рашбы, предсказанному ещё в 1960 г. [1]. Основой эффекта является существенное взаимодействие зоны проводимости и валентной зоны в этих полупроводниках. Благодаря эффекту Рашбы спин-орбитальное взаимодействие в этих полупроводниках оказывается на пять порядков величины больше, чем то, что можно было бы рассчитать обычным образом (в однозонной модели). Это и позволило рассматривать материалы $A^{III}B^V$ в качестве рабочих материалов канала спиновых транзисторов. Однако, на практике выяснилось, что и в них спин-орбитальное взаимодействие все-таки не достаточно сильное.

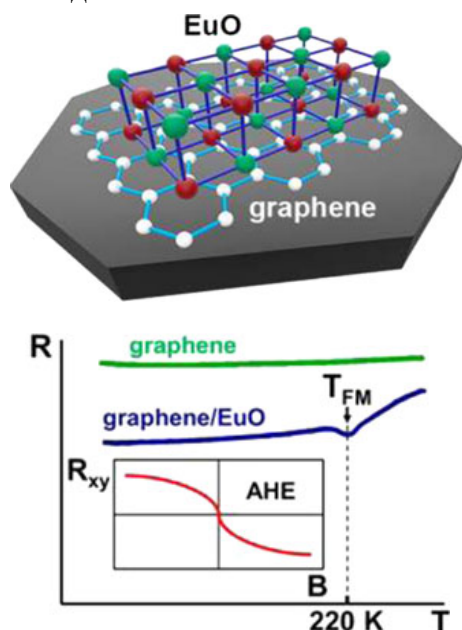


Рис. 1. Контакт графена со слоем EuO (вверху); зависимость латерального сопротивления структуры R от температуры T (внизу); нелинейная зависимость коэффициента Холла R_{xy} от магнитного поля, доказывающая режим аномального эффекта Холла (вставка).

Раз графен лишен ярких магнитных свойств, можно попробовать их “привить”, т.е. ввести графен в контакт с магнитным материалом, а именно, изолятором, для устранения шунтирования тока. В качестве такого магнитного изо-

лятора можно использовать пленку оксида европия (EuO) – материала, в котором образуются магнитные поляроны. Это и было сделано группой В.Г. Сторчака из Курчатовского института в работе [2], выполненной в рамках проекта, поддержанного Российским научным фондом. Надо отметить, что группа давно и успешно исследует магнитные поляроны методами мюонной спиновой релаксации в различных материалах – металлах [3], полупроводниках [4] и изоляторах [5]. Существование магнитных поляронов было предсказано Э.Л. Нагаевым в 1967 г. [6]. Затем они активно исследовались в различных материалах. Однако в последние годы в этой области наступило некоторое затишье, и соответствующие экспериментальные работы были возобновлены именно группой В.Г. Сторчака. Магнитный полярон фактически является облаком ферромагнитной фазы атомов Eu, окружающим электрон. При этом вся среда является спиново разупорядоченной. Ферромагнитное (спиново упорядоченное) состояние образуется в результате обменного взаимодействия электрона с атомами Eu. Магнитные поляроны открывают очень интересные возможности в спинтронике.

Что касается недавних исследований структуры графен/EuO, то они преподнесли много сюрпризов. Схематично контакт графена со слоем EuO показан на рис. 1 (вверху). Удалось наблюдать аномальный эффект Холла (рис. 1, вставка внизу). Наличие нелинейной зависимости коэффициента Холла R_{xy} от магнитного поля B указывает на возможность спиновой поляризации носителей в системе графен/EuO. Кроме того, выявлено существенное (в три раза) увеличение температуры Кюри системы графен/EuO (220K) по сравнению с пленкой EuO (69K), что демонстрирует особенность на зависимости сопротивления структуры R от температуры T. Это только начало работы, которое, однако, представляется весьма обнадеживающим.

В. Вьюрков

1. Э.И.Рауфа, *ФТТ* **2**, 1224 (1960).
2. D.V.Averyanov et al., *ACS Appl. Mater. & Interfaces* **10**, 20767 (2018).
3. V.G.Storchak et al., *Phys. Rev. Lett.* **105**, 076402 (2010); *Phys. Rev. B* **83**, 140404(R) (2011).
4. V.G.Storchak et al., *Phys. Rev. B* **80**, 235203 (2009); *Phys. Rev. B* **79**, 193205 (2009); *Phys. Rev. B* **81**, 153201 (2010).

5. V.G.Storchak et al., *Phys. Rev. B* **79**, 220406(R) (2009); *Phys. Rev. B* **85**, 094406 (2012).

6. Э.Л.Нагаев, *Письма в ЖЭТФ* **6**, 484 (1967).

СПИНТРОНИКА

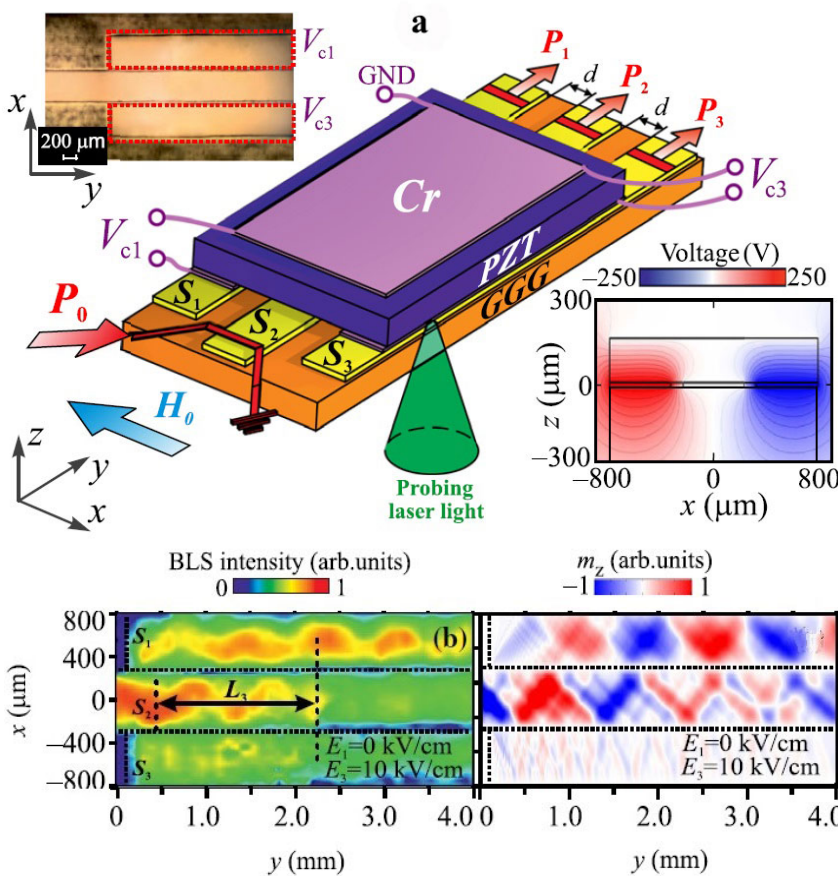
На пути к магнонной стрейнтронике

Интегральные схемы, в которых переносчиком информации служат не электроны, а элементарные спиновые возбуждения – магноны, рассматриваются как перспективная альтернатива не только по отношению к традиционной полупроводниковой электронике, но и ее магнитному конкуренту – спинтронике. Однако методы управления магнонными модами, основанные на использовании громоздких катушек-

соленоидов, нивелируют основные достоинства магноники и спинтроники – низкое энергопотребление и быстродействие. Поэтому не прекращаются попытки реализовать в этих областях методы управления с помощью электрического затвора, подобных тем, что используются в полевых транзисторах. Применительно к магнонике это удалось сделать ученым из ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН и Саратовского государственного университета. Они использовали гетероструктуру из эпитаксиальной пленки железо-иттриевого граната $Y_3Fe_5O_{12}$ (ЖИГ) и затвора из хромовых электродов с пьезоэлектрическим слоем между ними (рис. 1а).

Рис.1. Перестраиваемая система магнонных волноводов [1]: а - схематический вид устройства (полосковые линии S_1 - S_3 представляют собой 10-микронные слои ЖИГ, Cr – хромовые электроды, PZT – управляющий деформациями пьезоэлектрический слой из цирконата-титаната свинца. P_0 – терагерцовое излучение, поступающее на возбуждающую антенну, P_1 - P_3 – отклики системы, GGG – гадолиний-галлиевый гранат, GND – заземление; на вставках: в левом верхнем углу микрофотография полосковых линий, в правом нижнем углу – распределение электрического поля между электродами;

б - распространение спиновых возбуждений вдоль полосковых линий, визуализированное методом мандельштам-бриллюэновской спектроскопии (BLS) (слева); аналогичная картина, рассчитанная с помощью программного пакета COMSOL Multiphysics (справа).



Подача напряжения на электроды приводит к деформации слоя из пьезоэлектрика, которая передается лежащим ниже полосковым линиям из ЖИГ, изменяя за счет эффекта Виллари эффективные магнитные поля, определяющие условия распространения магнонных возбуждений (такой подход называют “стрейнтронным”, от англ. strain – деформация [2]). Картина распространения спиновых волн, полученная с помощью оптической методики мандельштам-бриллюэновской спектроскопии, приведена на рис. 1б. Видно, что распространение магнонных мод в нижней полосковой линии, подвер-

женной действию электрического поля, подавлено. Снятие напряжения приводит к восстановлению картины распространения волн. При этом, за счет магнитного диполь-дипольного взаимодействия изменения в одной из линий влияют на распространение спиновых волн в соседних, что и позволяет производить логические операции в таком устройстве.

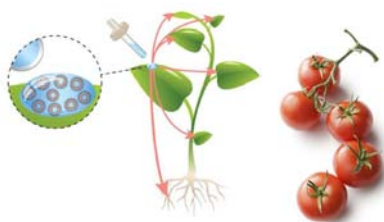
А. Пятаков

1. A.V.Sadovnikov et al., *Phys. Rev. Lett.* **120**, 257203 (2018).
2. [ПерсТ 24, вып.13/16, с. 4 \(2017\).](#)

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Наночастицы доставляют питательные вещества в сельскохозяйственные растения

Быстрый рост населения Земли требует применения эффективных технологий, которые смогут обеспечить рост сельскохозяйственной продукции без ущерба для экологии. Исследователи возлагают большие надежды на наноматериалы, которые могут быть использованы как в виде добавок или активных компонентов, так и как средства защиты растений или удобрения. Как правило, речь идёт об углеродных нанотрубках, полимерах, наночастицах металлов и оксидов металлов (Ag, TiO₂), силикагелях и др. (подробнее см. ПерсТ [1]). Израильские учёные недавно



предложили новый способ снабжения растений питательными веществами [2]. Точнее, они решили использовать подход, применяемый в медицине – целевую доставку нужных препаратов с помощью наноносителей – липосом*. Авторы [2] синтезировали липосомы диаметром 100 нм, используя фракцию фосфолипидов соевых растений (чтобы снизить возможные негативные отклики на чужеродные, не растительные материалы). Сначала исследователи изучили, куда проникают липосомы при использовании стандартного метода подкормки путем опрыскивания листьев. Для этого в липосомы внедрили флуоресцентный краситель. Как показали результаты конфокальной микроскопии, липосомы проникают в опрыскиваемый листок томата черри, затем проникают в другие листья, и уже через 24 ч начинают появляться в клетках корней. Через 96 ч липосомы разрушаются и выделяют содержимое (рис. 1).

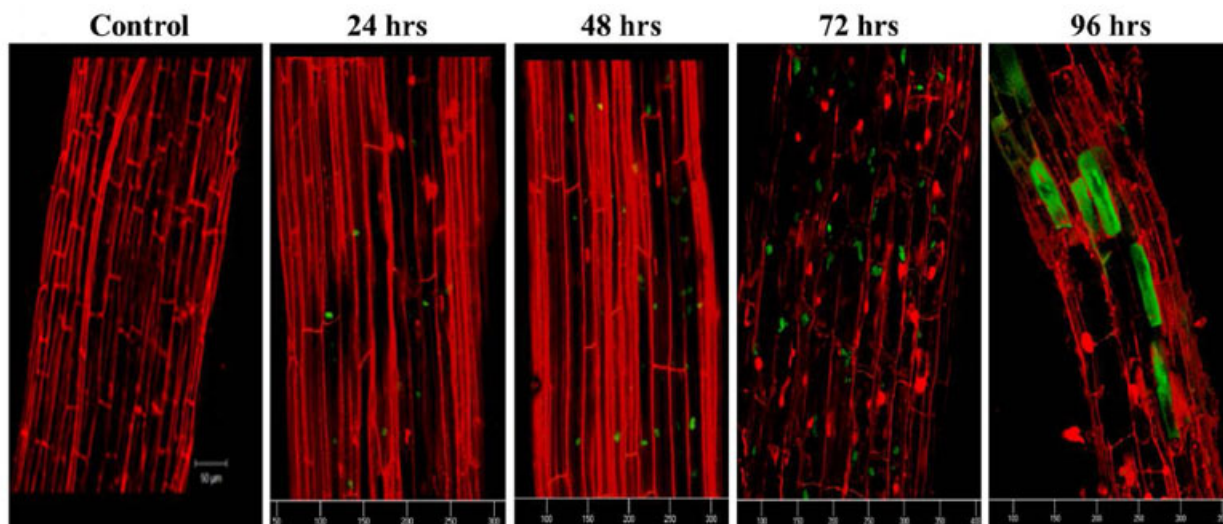


Рис. 1. Липосомы с флуоресцентным красителем (зеленый цвет) через листья проникают в корни томата черри. В течение 72 ч после опрыскивания листа частицы аккумулируются в клетках корня. Через 96 ч липосомы разрушаются и выделяют содержимое.

Учёные предполагают, что липосомы проникают через поры, находящиеся на нижнем или верхнем слое листа растения (через эти поры происходит испарение воды и газообмен с окружающей средой). Разрушение липосомальной мембраны в корнях происходит под действием внутренних факторов (например, из-за присутствия фермента липазы).

Количественная оценка, проведенная при опрыскивании листьев липосомами с внедренной меткой (европием), показала, что около 33% вещества проникает в растение, в то время как без липосом – всего 1%.



Рис. 2. Растения томатов, выращенные в бедной почве. Заметны признаки дефицита железа и магния – искривление и пожелтение листьев.

Затем авторы [2] перешли к экспериментам по доставке питательных веществ. Сеянцы томатов черри вырастили на почве с дефицитом железа и магния (рис. 2). Через 4 недели, когда у растений появилось пять листьев, кончик пятого листа обработали стандартным питательным раствором, содержащим соединения Fe и Mg, и липосомами с внедренными аналогичными

соединениями. Результаты обработки представлены на рис. 3. На 14-й день после опрыскивания вид растений, получивших питательные вещества в липосомах, значительно улучшился, прошло пожелтение и искривление (в отличие от растений, получивших питательные вещества без липосом).

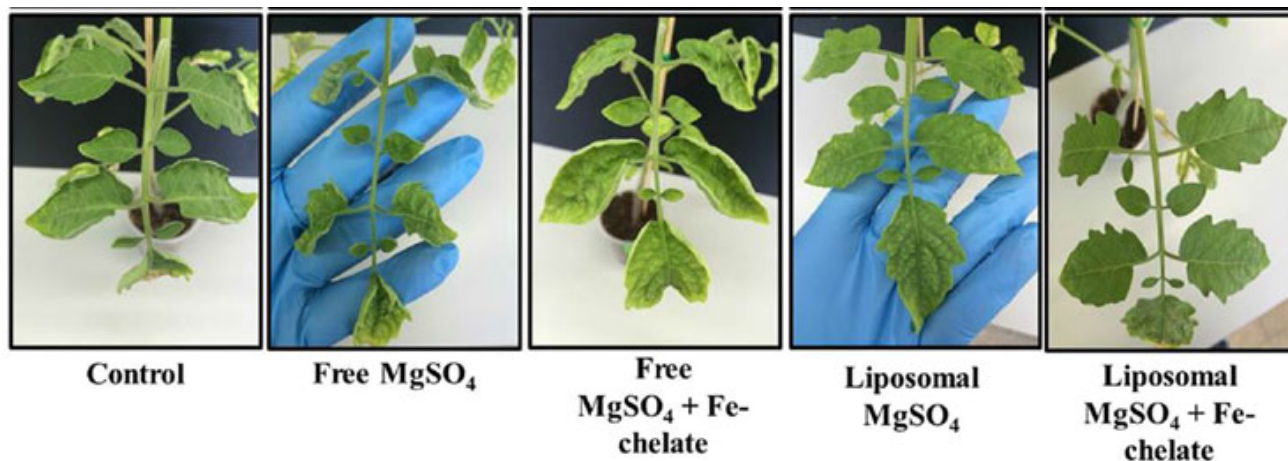


Рис. 3. Растения томатов, выращенные на бедной почве, через 14 дней после обработки соответствующим раствором питательных веществ (20 мкл). Опрыскивали кончик пятого листа. Слева – контрольный образец без обработки.

Исследователи экспериментально продемонстрировали, что используемые ими липосомы стабильны только на расстоянии до 2 метров от места опрыскивания. При дальнейшем перемещении в воздухе липосомы распадаются на фосфолипиды, безопасные для окружающей среды. Авторы [2] надеются, что их разработка позволит увеличить урожайность сельскохозяйственных культур.

О.Алексеева

* Липосомы – искусственно создаваемые “пузырьки” с липидными оболочками, внутри которых находится вода или раствор с нужными компонентами. По химическому составу они сходны с природными мембранами клеток. Липосомы впервые были обнаружены в 1965 г. при механическом диспергировании взвеси набухших фосфолипидов в воде.

1. [ПерсТ 20, вып. 1/2, с.4 \(2013\).](#)
2. [A.Karny et al., Sci. Reports 8, 7589 \(2018\).](#)

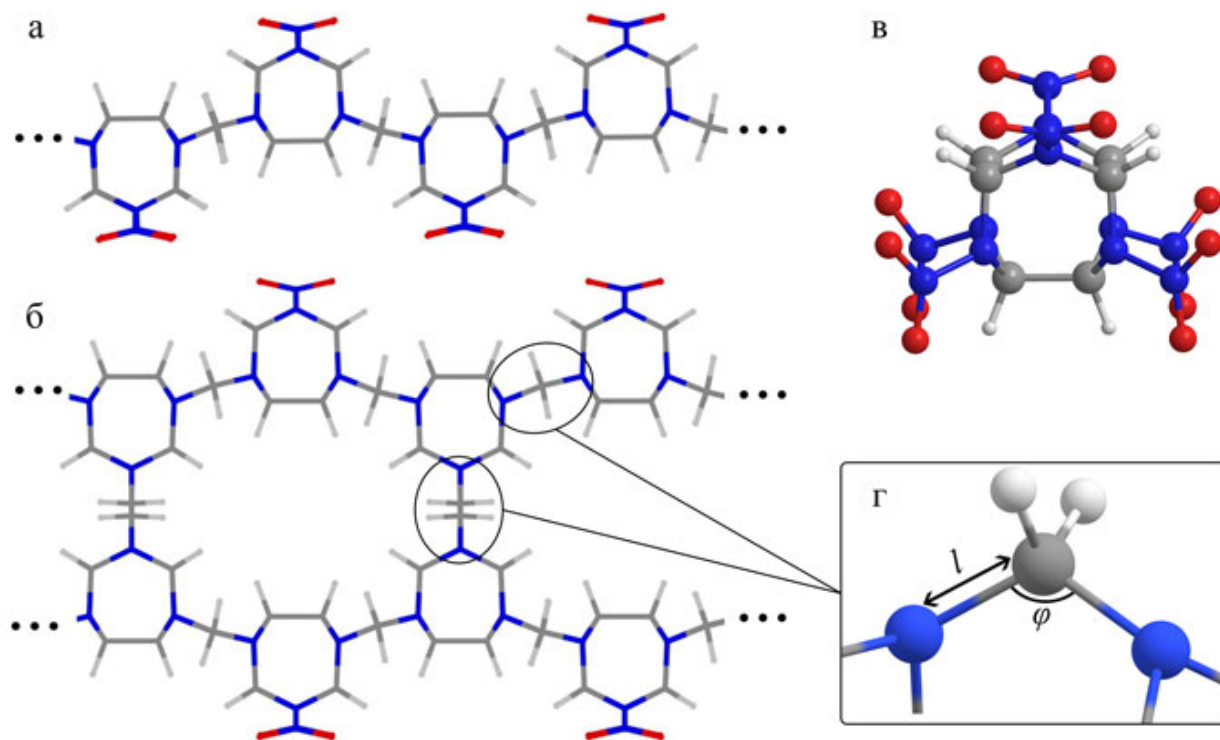
Новая эра высокоэнергетических кристаллов

Материалы на основе молекул CL-20 являются, наверное, наиболее перспективными современными высокоэнергетическими соединениями (high-energy-density material), способными выступить в качестве энергоносителей следующего поколения. Изолированная молекула CL-20 (см. рис.) образована напряженным углерод-азотным каркасом, построенным из одного шестичленного и двух пятичленных колец, с шестью присоединенными к нему группами NO₂, при этом отдельные CL-20 могут формировать различные кристаллические формы, отличающиеся типом упаковки и взаимной ориентацией нитрогрупп. К сожалению, высокая стоимость синтеза и проблема чистоты получаемых образцов пока препятствуют их широкому распространению. Кроме того, все эти кристаллы относятся к классу так называемых ван-дер-ваальсовых твердых тел, поэтому в настоящее время на научном фронте идет борьба за устранение характерных для этих материалов недостатков, таких как неудовлетворительная кинетическая устойчивость и сравнительно низкая плотность, без ущерба для энергоэффективности. В настоящее время наиболее действенным способом считается сокристаллизация. Сокристаллизация – это процесс объединения двух или более соединений вместе для создания кристалла, который по своим уни-

ПерсТ, 2018, том 25, выпуск 13/16

кальным свойствам отличается от обыкновенной смеси прекурсоров. Некоторые сокристаллы, содержащие CL-20 и другие высокоэнергетические элементы, уже успешно синтезированы, однако они также принадлежат к ван-дерваальсовым системам. Исследователи из Национального исследовательского ядерного университета “МИФИ” с помощью компьютерного моделирования предложили несколько

иной подход [1]. На примере низкоразмерных (квазиодномерных и квазидвумерных) систем они показали, что с помощью молекулярных мостиков CH_2 фрагменты CL-20 способны образовывать ковалентные массивы. Авторы убедились в универсальности мостиков CH_2 , сконструировав олигомеры CL-20 различной мерности, включая простые и двойные цепочки, а также слои (см. рис.).



Общий вид ковалентных систем на основе CL-20: *а* - простая цепочка, *б* - двойная цепочка, *в* - изолированная молекула CL-20 и *г* - молекулярный мостик CH_2 , с помощью которых построены низкоразмерные ковалентные комплексы.

К слову, последние могут быть как линейными, так и типа зигзаг. В рамках теории функционала плотности на уровне теории PBE0/6-311G(d,p) авторы подтвердили, что ковалентные системы CL-20 становятся более термодинамически устойчивыми по мере увеличения их эффективных размеров и мерности. Таким образом, перспективы создания объемных ковалентных кристаллов как линейными, так и зигзагообразными выглядят достаточно оптимистично. При этом ковалентное связывание способно обеспечить более плотную упаковку отдельных фрагментов CL-20 в твердом теле, что благоприятно скажется не только на энергоэффективности этих соединений, но и повысит их кинетическую стабильность. Помимо расчета геометрии и энергетических характеристик ковалентных комплексов на основе CL-20 авторы получили их электронные свойства, а также вычислили некоторые индексы реакци-

онной способности: химический потенциал, химические твердость и мягкость, электроотрицательность, электрофильность и др. Так, из анализа поведения НОМО-LUMO щели следует, что рост эффективных размеров ковалентных систем CL-20 приводит к ее уменьшению, что позволяет отнести макроскопические низкоразмерные структуры к узкозонным полупроводникам. По мнению авторов, процесс создания ковалентных кристаллов (не только CL-20) с помощью правильного подбора молекулярных мостиков может стать следующим шагом в инженерии высокоэнергетических кристаллических форм, стимулировать развитие соответствующих технологических процессов и открыть, в конечном итоге, новую эру функциональных наноматериалов для энергетики.

М.Маслов

I. M.A.Gimaldinova et al., Cryst. Eng. Comm. 20, 4336 (2018).

КОНФЕРЕНЦИИ

Smart NanoMaterials 2018: Advances, Innovation and Application (SNAIA2018), 10th to 13th of December 2018, Paris, France

The conference focus is to discuss the most critical technological advances, innovations and new practical applications in *Smart Technologies*. More information on *Smart Nanomaterials: Advances, Innovation and Application Conference* can be found at <http://www.snaia2018.com/>.

The Smart NanoMaterials 2018 (SNAIA2018) will provide a unique platform to meet, share knowledge and establish links between experts from academia and industry in the emerging fields of *Wearable (Opto)Electronics, CMOS Photonics, Quantum Computing, Artificial Intelligence, OptoGenetics, Smart Coatings and Thin Films*.

Also, the SNAIA2018 conference programme will offer a good number of networking events, hence will provide a great opportunity for early career researchers to present their work and establish links with academia and industry.

The conference programme will include:

- 2D Material Symposium
- Liquid Crystal Symposium
- Optoelectronics and Photonics Symposium
- Si Photonics Symposium
- Microscopy and Microspectroscopy of Nanomaterials Symposium
- Smart Biosensors and Bioanalytical Systems Symposium

The conference will produce two publications:

1. A Book of Abstracts (printed version available on the first day of the SNAIA2018).
2. A special thematic volume on Smart Nanomaterials of the peer-reviewed open-access journal *Nanoscale Research Letters*. Articles will be added as soon as they are peer reviewed after conference.

Abstract Submission Deadline:

1 September 2018.

Web site: www.snaia2018.com

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

Главный редактор: И.Чугуева, e-mail: ichugueva@yandex.ru

Научные редакторы К.Кугель, Ю.Метлин

В подготовке выпуска принимали участие О.Алексеева, В.Вьюрков, М.Маслов, А.Пятаков

Выпускающий редактор: И.Фурлетова

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