

## СВЕРХПРОВОДНИКИ

### Необычная сверхпроводимость слоистого германида железа

Недавно в литературе появились сообщения о возможной сверхпроводимости германида железа-иттрия  $\text{YFe}_2\text{Ge}_2$  при  $T_c \sim 1$  К. Они были основаны только на измерениях сопротивления и магнитной восприимчивости, поэтому оставались сомнения: не связаны ли наблюдавшиеся сверхпроводящие аномалии с незначительным количеством какой-то неизвестной вторичной фазы, образующей замкнутые токопроводящие контуры. Английские физики научились делать очень качественные (почти однофазные) образцы  $\text{YFe}_2\text{Ge}_2$  и обнаружили в них не только резкие резистивные переходы (рис. 1) и почти стопроцентное диамагнитное экранирование, но и аномалию теплоемкости (рис. 2), доказав тем самым объемный характер сверхпроводимости  $\text{YFe}_2\text{Ge}_2$  с  $T_c = 1.8$  К [1].

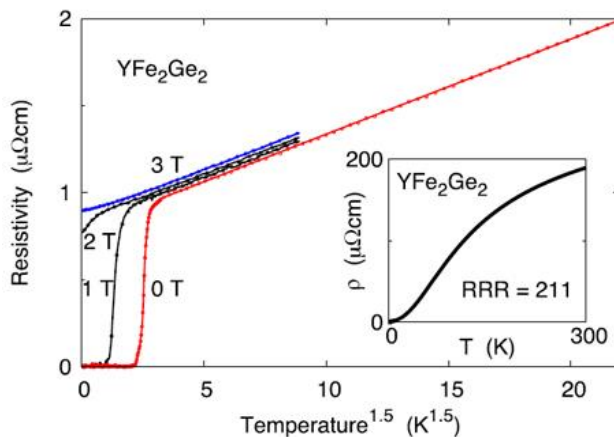


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления  $\text{YFe}_2\text{Ge}_2$  в окрестности  $T_c = 1.8$  К и в нормальном состоянии.

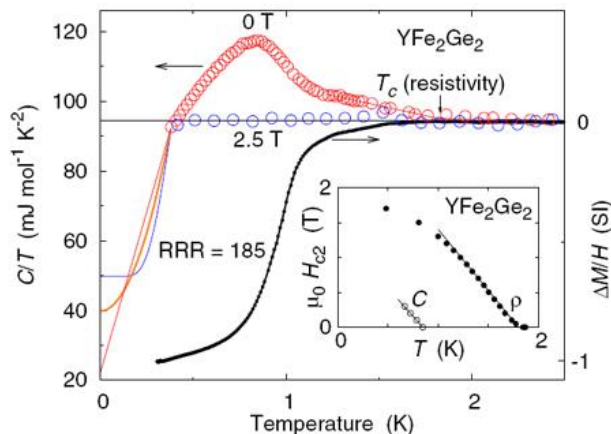


Рис. 2. Температурные зависимости удельной теплоемкости и намагниченности  $\text{YFe}_2\text{Ge}_2$ .

И далее ...

- 2 Спин-орбитальное взаимодействие в безмедных ВТСП

## ГРАФЕН

- 3 Графеновые наноленты с зигзагообразными краями

## НАНОМАТЕРИАЛЫ

- 3 Электродные наноматериалы литий-ионных аккумуляторов вредят микроорганизмам
- 4 Графеновые квантовые точки для терагерцовых болометров

## МУЛЬТИФЕРРОИКИ

- 5 Сегнетоэлектрические доменные границы как ультратонкие мультиферроики

## ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

- 6 Графен-фуллереновый бутерброд для ловли водорода

## КОНФЕРЕНЦИИ

- 7 14-я Конференция “Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления”, 3 июня 2016 года, г. Троицк

European Advanced Materials Congress (EAMC-2016), 23-25 August 2016, Stockholm-Helsinki-Stockholm by the Viking Line Cruise M/S Mariella, Sweden

12th International Workshop on Magnetism and Superconductivity at the Nanoscale, 4-7 July 2016, Coma-ruga, Spain

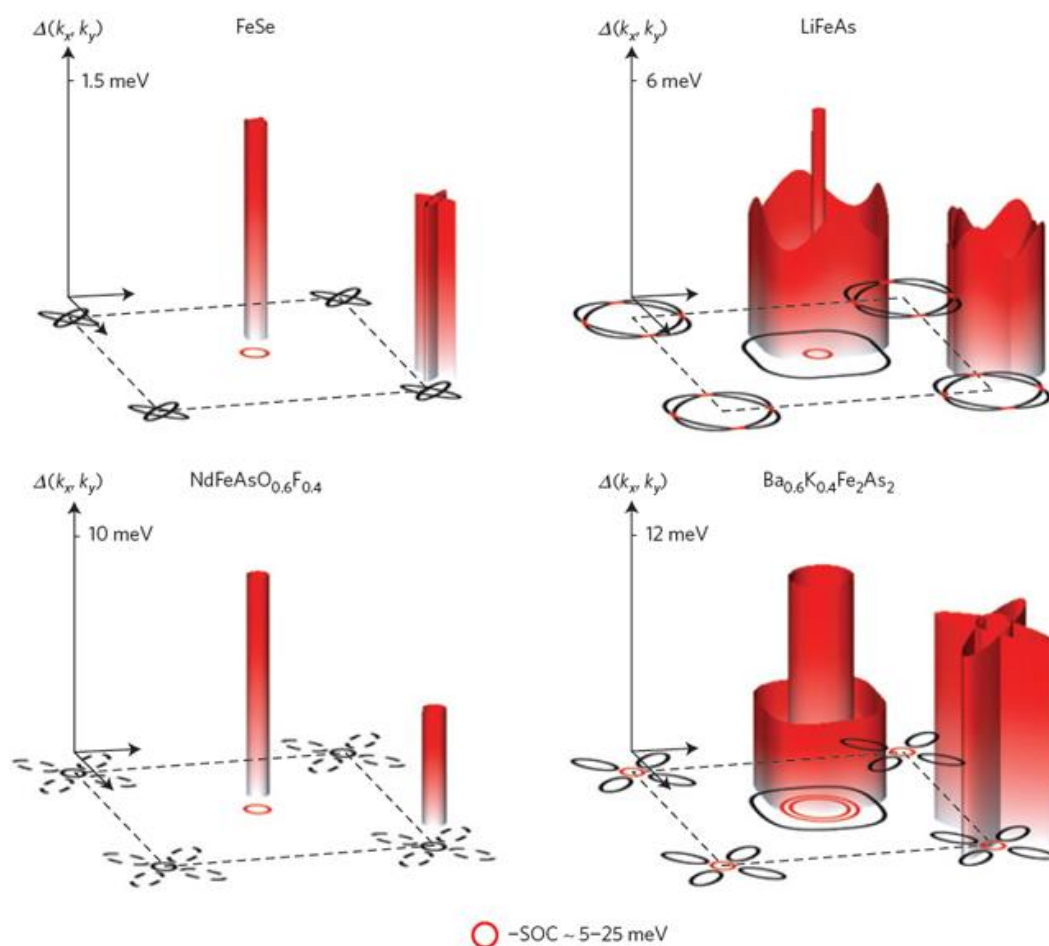
Большой коэффициент Зоммерфельда ( $\sim 100$  мДж/моль·К<sup>2</sup>) указывает на сильные межэлектронные взаимодействия. Температурная зависимость удельного сопротивления имеет нефермижидкостной вид  $\rho(T) = \rho_0 + AT^{3/2}$ . Высказано предположение о “необычном” механизме сверхпроводимости YFe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> с  $s_{\pm}$ -волновым или даже триплетным спариванием. Интересно, что топология поверхности Ферми в YFe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> такая же, как в “сжатой” тетрагональной фазе KFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> с  $T_c > 10$  K, для которой тоже обсуждается  $s_{\pm}$ -волновой сценарий.

Л.Опенков

1. J.Chen et al., Phys. Rev. Lett. **116**, 127001 (2016).

### Спин-орбитальное взаимодействие в безмедных ВТСП

Спин-орбитальное взаимодействие (COV) является причиной многих необычных свойств твердых тел – от топологически нетривиальных диэлектрических состояний до “необычной” сверхпроводимости. COV снимает вырождение по спину, в результате чего электронные энергетические зоны расщепляются. В безмедных ВТСП на основе железа, у которых эти зоны образованы различными атомными орбиталями (многозонность), COV может влиять как на орбитальный угловой момент куперовских пар, так и на их спин. В работе [1] (Германия, Россия, Великобритания, Швейцария) эффекты COV в нескольких типичных безмедных ВТСП изучены посредством фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением. Показано, что COV приводит к изменению электронной структуры на масштабе 5-25 мэВ и в конечном итоге определяет вид поверхности Ферми (см. рис.).



Спин-орбитальное взаимодействие и сверхпроводящая щель  $\Delta$  в безмедных ВТСП. В горизонтальной плоскости схематически изображены контуры Ферми. Красным цветом отмечены состояния на уровне Ферми, индуцированные спин-орбитальным расщеплением электронных зон.

Эта энергия сравнима с энергией Ферми и сверхпроводящей щелью. Кроме того, анизотропная сверхпроводящая щель достигает максимума именно на тех участках поверхности Ферми, которые сформировались вследствие расщепления зон из-за

COV. По мнению авторов, это говорит о непосредственной связи COV с механизмом спаривания.

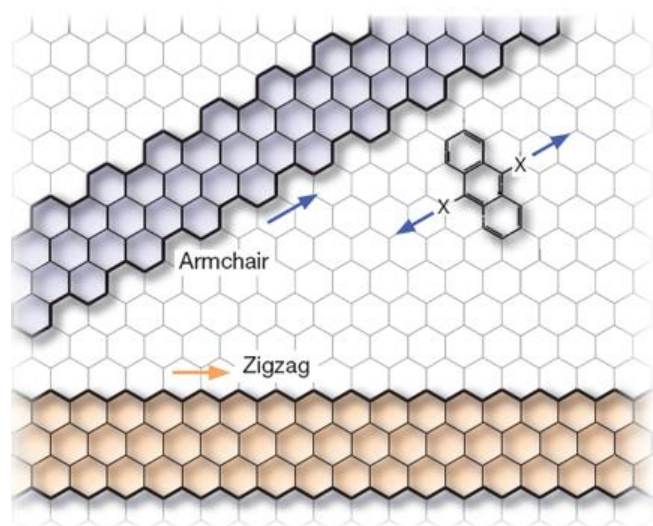
Л.Опенков

1. S.V.Borisenko et al., Nature Phys. **10**, 311 (2016).

## ГРАФЕН

### Графеновые наноленты с зигзагообразными краями

По своим электронным характеристикам графеновые наноструктуры сильно отличаются от собственно графена (квазидвумерного монослоя атомов углерода). Например, в плотности электронных состояний углеродных нанотрубок (свернутых в цилиндры фрагментов графена) и графеновых нанолент с кресельными краями (armchair graphene nanoribbons, AGNRs) есть запрещенная зона, отсутствующая в графене. Предсказано, что в графеновых нанолентах с зигзагообразными краями (ZGNRs) имеются спин-поляризованные краевые состояния, которые можно использовать в спинтронике. Однако непосредственно наблюдать такие состояния долго не удавалось из-за сложностей с изготовлением качественных ZGNRs.



Графеновые наноленты с кресельными (вверху) и зигзагообразными (внизу) краями.

В работе [1] (Швейцария, Германия) разработана новая методика, основанная на подходе “снизу вверх” и позволяющая получать ZGNRs с атомарно резкими границами. Измерения дифференциальных ВАХ 6-ZGNRs (по ширине наноленты укладываются шесть зигзагообразных углеродных цепочек) подтвердили наличие в них локализованных краевых состояний, хотя взаимодействие ZGNRs с подложкой Au(111) сильно осложняло задачу. С локальными магнитными моментами этих состояний еще предстоит разобраться.

1. P. Ruffieux et al., *Nature* **531**, 489 (2016).

## НАНОМАТЕРИАЛЫ

### Электродные наноматериалы литий-ионных аккумуляторов вредят микроорганизмам

В последнее время объем производства литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) растет чрезвычайно быстро. Во всем мире их используют в качестве источника электрической энергии для бытовой электронной техники (в сотовых телефонах, портативных компьютерах, фото- и видеокамерах и др.). Расширяется их применение в энергетике (накопители энергии, источники бесперебойного питания) и на транспорте (электромобили). Хотя наиболее распространенным катодным материалом по-прежнему остается  $\text{LiCoO}_2$ , в последние годы всё чаще стали использовать сложные оксиды состава  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  ( $0 < x, y, z < 1$ ), в том числе наноразмерные. Такие материалы обеспечивают более высокую стабильность ЛИА при меньшей стоимости. К сожалению, переработка и утилизация литий-ионных аккумуляторов в настоящее время в нужной степени не налажена и осуществляется лишь некоторыми промышленными предприятиями (чаще всего производителями ЛИА). Катодные наноматериалы всё в большем количестве попадают в сточные воды, в почву, однако биологические эффекты оксидов типа  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  до сих пор неизвестны. Этот пробел решили восполнить ученые из Univ. Wisconsin-Madison и Univ. Minnesota (США) [1]. Они исследовали влияние наноразмерных оксидов  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  на бактерии *Shewanella oneidensis* MR-1. Эти анаэробные (т.е. способные существовать при отсутствии в среде свободного кислорода) бактерии обитают на дне моря, в осадочных отложениях, в почве. В процессе анаэробного дыхания они восстанавливают железо, марганец, хром и некоторые другие металлы, потребляя кислород из оксидов. Бактерии *S. oneidensis* MR-1 являются объектом активных исследований в разных областях науки и технологии. Микроорганизмы, восстанавливающие железо, оказывают большое влияние на геохимические процессы. Ведутся работы по использованию *S. oneidensis* MR-1 для очистки сточных вод, защиты от коррозии, в микробных топливных элементах. В последнее время эти бактерии привлекли внимание нанотехнологов (например, для создания новых наноматериалов) и астробиологов (в том числе для анализа возможности жизни на других планетах [2,3]).

Авторы [1] оценивали воздействие наноразмерных  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC) по анаэробному дыханию и увеличению числа клеток в течение 60 ч в среде роста (рис. 1). Потребление кислорода растет вместе с числом дышащих клеток. В среде, содержащей 5 мг/л NMC, начало потребления кислорода задерживается более чем на 30 ч. Это объясняется снижением жизнеспособности значительной доли клеток первого поколения. По-видимому, для сле-



дующих поколений наночастицы уже менее токсичны, т.к. потребление кислорода возобновляется. Однако по результатам измерения оптической плотности рост популяции в среде, содержащей от 5 до 50 мг/л NMC, существенно снижается.

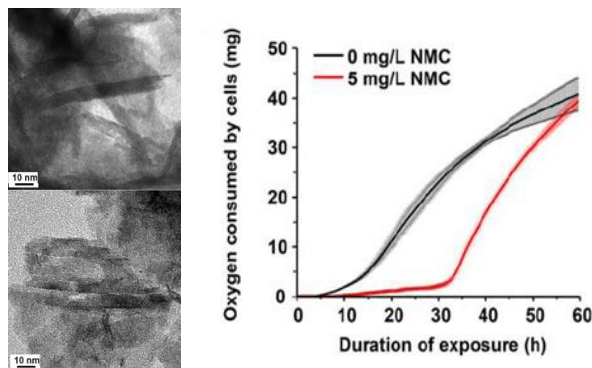


Рис. 1. Слева – ТЕМ изображения NMC. Справа – кривые дыхания *S. oneidensis* в среде роста бактерий, не содержащей (черные кривые) и содержащей 5 мг/л NMC (красные кривые). Показаны данные трех независимых измерений.

С помощью методов рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (XPS) и ICP-OES\* авторы [1] исследовали химическую стабильность и выяснили, что в среде роста бактерий происходит частичное растворение NMC с выделением Ni (предпочтительно), Co, Mn, Li. При этом содержание Ni в приповерхностном слое NMC снижается, а Mn повышается. Исследователи предположили, что токсичность обусловлена не частицами NMC, а ионами Ni и Co, которые попали в раствор. Для проверки в среде роста клеток они заменили  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  на ионы  $\text{Li}^+$  (в виде  $\text{LiOH}$ ),  $\text{Ni}^{2+}$  (в виде  $\text{NiCl}_2$ ),  $\text{Co}^{2+}$  (в виде  $\text{CoCl}_2$ ),  $\text{Mn}^{2+}$  (в виде  $\text{MnSO}_4$ ). В результате ряда экспериментов авторы [1] выяснили, что совместное действие  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  (в определенной концентрации) вызывает точно такой же эффект, как NMC (рис. 2).

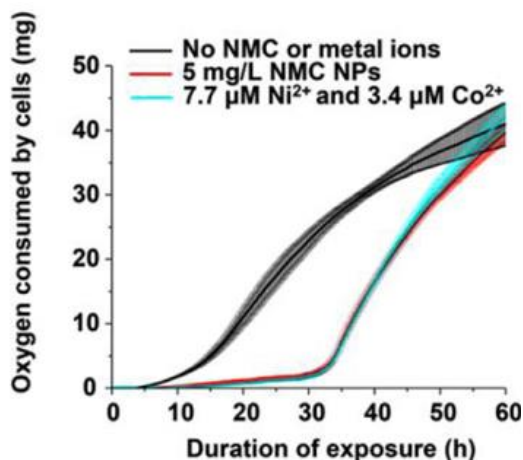


Рис. 2. Потребление кислорода (кривые дыхания) *S. oneidensis* в среде роста бактерий (черный цвет), в среде, содержащей 5 мг/л NMC (красный цвет) и в среде, содержащей 7,7 мкМ  $\text{Ni}^{2+}$  + 3,4 мкМ  $\text{Co}^{2+}$  (голубой цвет). Концентрация ионов соответствует концентрации металлов, выделившихся из NMC через 60 ч.

Измерения оптической плотности также подтверждают этот вывод. Более того, на ТЕМ изображениях видно, что наноразмерные оксиды  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  не повреждают клеток – они даже не касаются поверхности (рис. 3).

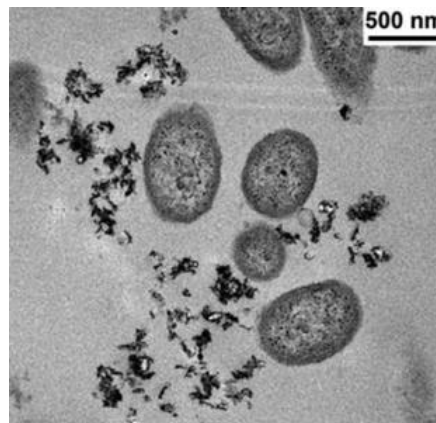


Рис. 3. ТЕМ изображения *S. oneidensis* MR-1, подвергшихся воздействию 5 мг/л NMC в течение 30 мин в среде роста

Результаты, полученные в работе [1], говорят о том, что попадающие в окружающую среду катодные наноматериалы типа NMC или  $\text{LiCoO}_2$  являются источниками токсичных ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  и могут нанести вред бактериям и другим живым организмам. Это подтверждает актуальность поиска эффективной замены. Российские ученые, авторы обзора исследований в области электродных наноматериалов для ЛИА, считают, что развитие нанотехнологий позволит решить эту задачу [4]. Перспективными катодными материалами, по их мнению, являются экологически безопасные нанокомпозиции на основе фосфатов лития-железа с углеродом.

\* ICP-OES - оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

О.Алексеева

1. M.N.Hang et al., *Chem. Mater.* **28**, 1092 (2016).
2. J.Parnell et al., *Orig. Life Evol. Biosph.* **46**, 107 (2016).
3. F.Westall et al., *Astrobiology* **15**, 998 (2015).
4. А.Б.Ярославцев и др., *Успехи химии* **84**, 826 (2015).

### Графеновые квантовые точки для терагерцовых болометров

Благодаря низкой электронной теплоемкости и слабому электрон-фононному взаимодействию, при поглощении графеном света температура его электронной подсистемы резко возрастает. Это делает графен весьма привлекательным материалом для изготовления болометров на горячих электронах в терагерцовом частотном диапазоне. Однако чувствительность таких болометров очень мала из-за крайне слабой температурной зависимости сопротивления  $R$  (при нагревании от 30 мК до комнатной

*Перст*, 2016, том 23, выпуск 7

температуры оно изменяется менее чем на 30 %). В работе [1] показано, что для болометров подходят графеновые квантовые точки диаметром  $D \sim 100$  нм, в электронных спектрах которых (из-за размерного квантования) есть запрещенная зона, и поэтому зависимость  $R(T)$  имеет полупроводниковый вид (рис. 1), в результате чего  $|dR/dT| > 430$  МОм/К при  $T < 6$  К.

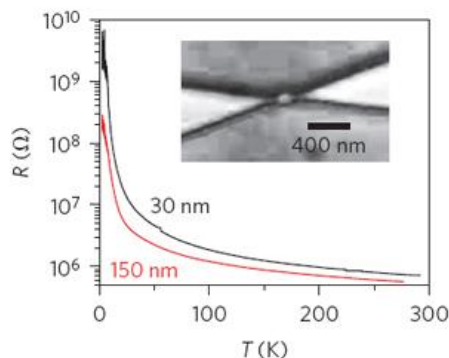


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления графеновых квантовых точек разного диаметра при  $U = 5$  мВ. Вставка: изображение типичной квантовой точки, полученное на сканирующем электронном микроскопе.

Чувствительность этих точек к излучению возрастает при уменьшении  $D$ , и для  $D = 30$  нм превышает  $10^{10}$  В/Вт (рис. 2) – на пять порядков больше, чем в графеновых болометрах других типов. Мощность шума  $\sim 2 \cdot 10^{-16}$  Вт·Гц $^{-1/2}$  при  $T = 2.5$  К.

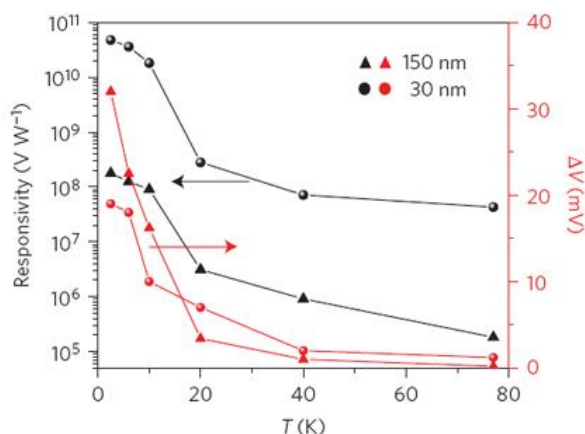


Рис. 2. Температурные зависимости изменения напряжения (красный цвет) и чувствительности (черный цвет) графеновых квантовых точек разного диаметра при поглощении излучения с частотой 0.15 ТГц.

Такие болометры могут работать не только при сверхнизкой, но и при азотной температуре, а процесс их изготовления позволяет размещать множество устройств на одном чипе.

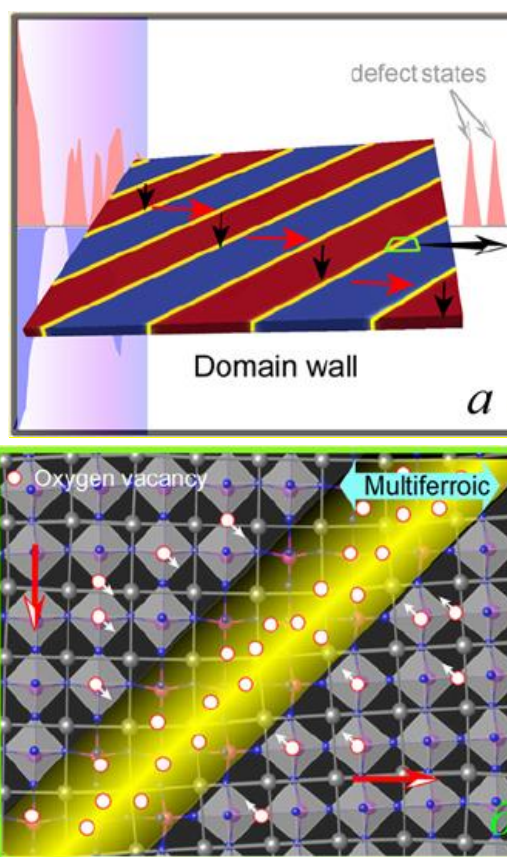
Л.Опенков

1. A.E.Fatimy et al., *Nature Nanotech.* **11**, 335 (2016).

## МУЛЬТИФЕРРОИКИ

### Сегнетоэлектрические доменные границы как ультратонкие мультиферроики

Группа исследователей из Kyoto Univ. (Япония) и Zhejiang Univ. (Китай) предложила новый сценарий, при котором в одном веществе могут уживаться магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочения – возникновение намагниченности на доменных границах в классических сегнетоэлектриках, таких как титанат свинца [1]. Ответственны за это необычное явление кислородные вакансии.



Доменные границы как локальные мультиферроики: *a* – доменная структура в титанате бария; на заднем плане показана плотность электронных состояний для электронов с противоположным спином (показаны красным и синим); *б* – накопление кислородных вакансий (полые красные кружки) в месте расположения доменной границы (желтая область).

Кислородные вакансии – едва ли не самый распространенный вид дефектов в оксидах. На них и ранее указывали как на виновников ферромагнитного упорядочения там, где его менее всего можно было бы ожидать – в сегнетоэлектрических диэлектрических частицах (см., например, заметку “Нано порождает ферро” в ПерсТ’е [2], в которой сообщалось, что кислородные вакансии, собираясь на поверхности наночастицы, делают ее магнитной). Доменная граница тоже является своего рода поверхностью раздела двух состояний с различной поляризацией вещества и, как показали авторы [1], выступает в качестве ловушек для кислородных ва-



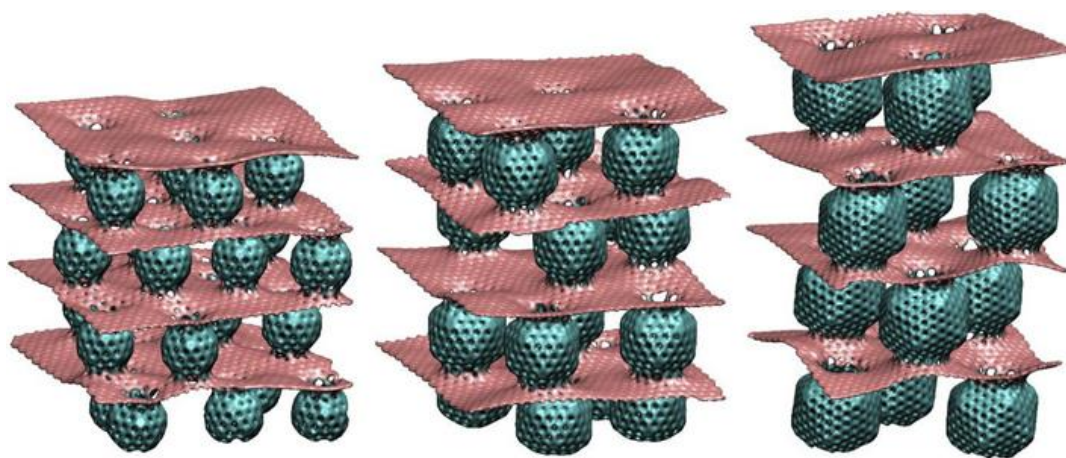
кансий, перемещающихся по кристаллу (до 90% от их числа оседает на доменных стенках).

Сама по себе кислородная вакансия в толще сегнетоэлектрического домена не обладает магнитным моментом. Однако, попадая на доменную границу, она приобретает магнитный момент  $2\mu_B$  благодаря нарушению орбитальной симметрии, которое, в свою очередь, является следствием пониженной симметрии самой доменной стенки. Согласно первопринципным расчетам [1], магнитное упорядочение зависит от расстояния между соседними вакансиями. Если вакансии располагаются в соседних ячейках (или через одну), то меньшую энергию имеет взаимная ориентация спинов, соответствующая ферромагнитному состоянию. При увеличении среднего расстояния между вакансиями возникает антиферромагнитное упорядочение.

Этот подход позволяет расширить класс высокотемпературных мультиферроиков, а также создает новые возможности в микроэлектронике, поскольку доменные границы могут легко перемещаться под действием электрического поля, в отличие от гетероструктур, намертво встроенных в полупроводниковое устройство.

А. Пятаков

1. T.Xu et al., *Nano Lett.* **16**, 454 (2016).
2. [ПерсТ 16, вып.8, с. 3 \(2009\).](#)



Атомистические модели объектов исследования:  
SGFC180 (слева), SGFC320 (в центре), SGFC540 (справа).

Однако авторы не остановились на чисто углеродных системах и в надежде на увеличение их производительности дополнительно рассмотрели SGFC с внедренными атомами лития. Гипотеза оказалась верной. Результаты моделирования продемонстрировали, что допированные литием слоистые структуры с отношением допирования  $Li:C = 1:8$  повышают адсорбцию водорода на 32 % до 5.06 массовых процента при тех же температуре и давлении. Таким образом, Li-SGFC320 обладает максимальной емкостью из рассматриваемых соединений для хранения  $H_2$ . При этом она значительно превышает

## ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

### Графен-фуллереновый бутерброд для ловли водорода

На страницах научной периодики время от времени появляются новые перспективные материалы для водородной энергетики будущего, в частности, для эффективных водородных аккумуляторов. В одной из недавних работ [1] авторы предложили действительно экзотический нанопористый композит на основе графена и различных фуллеренов. Этот материал представляет собой многослойный графен, в котором пространство между листами случайным образом заполнено достаточно крупными фуллеренами:  $C_{180}$ ,  $C_{320}$  и  $C_{540}$  (см. рис.). При этом графен и фуллерены ковалентно связаны между собой и обладают пористой структурой. Авторы назвали получившееся вещество многослойным графен-фуллереновым композитом (SGFC). Однако основной целью исследователей было не просто предложить революционный материал, но и изучить его возможности по запасанию водорода.

Так, анализ адсорбционных свойств композита они провели с помощью классического молекулярно-динамического моделирования и методов Монте-Карло. Наиболее эффективным образцом из трех выбранных оказался SGFC320 с массовой долей запасаемого  $H_2$  3.83 % при температуре 77 К и давлении 1 бар.

емкость других известных соединений, таких как графен-оксид и колонный графен. Таким образом, предлагаемые в статье SGFC обладают высоким соотношением площади поверхности к массе и настраиваемой пористой морфологией, что, по мнению авторов, делает их прекрасными кандидатами для будущих ультралегковых устройств водородной энергетики.

М. Маслов

1. Z.Ozturk et al., *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 6403 (2016).

## КОНФЕРЕНЦИИ

### **14-я Конференция “Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления”, 3 июня 2016 года, г. Троицк (Институт физики высоких давлений РАН)**

В рамках Конференции предполагаются устные выступления (15-20 мин.) и постерная сессия.

Сильно коррелированные системы различной природы.

Низкоразмерные системы и топологические изоляторы

Сверхпроводимость и бозе-конденсация

Для участия в работе конференции необходимо зарегистрироваться до **01. 05. 2016** г.:

<http://www.hppt.troitsk.ru/cgi-bin/reg/reg.pl>

Сайт конференции:

<http://www.hppt.troitsk.ru/meetings/Workshop/work16/worksh16.htm>.

### **European Advanced Materials Congress (EAMC-2016), 23-25 August 2016, Stockholm-Helsinki-Stockholm by the Viking Line Cruise M/S Mariella, Sweden**

The goal of congress is to provide a global platform for researchers and engineers coming from academia and industry to present their research results and activities in the field of fundamental and interdisciplinary research of materials science and technology.

Important Dates

Abstract Submission Deadline **30 April 2016**

Registration Starts **30 November 2015**

Web: <http://vbripress.com/eamc/>

### **12<sup>th</sup> International Workshop on Magnetism and Superconductivity at the Nanoscale, 4-7 July 2016, Coma-ruga, Spain**

Topics include all areas of nanomagnetic and superconducting research: spintronics, novel magnetic and superconducting phases, low-dimensional systems, etc.

Important Dates

Abstract submission deadline: **April 30th**

Abstract acceptance decision: **May 4th**

Early registration deadline: **June 1st**

Web: <http://www.ub.edu/gmag/comaruga/>

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

Главный редактор: И. Чугуева, e-mail: [ichugueva@yandex.ru](mailto:ichugueva@yandex.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>