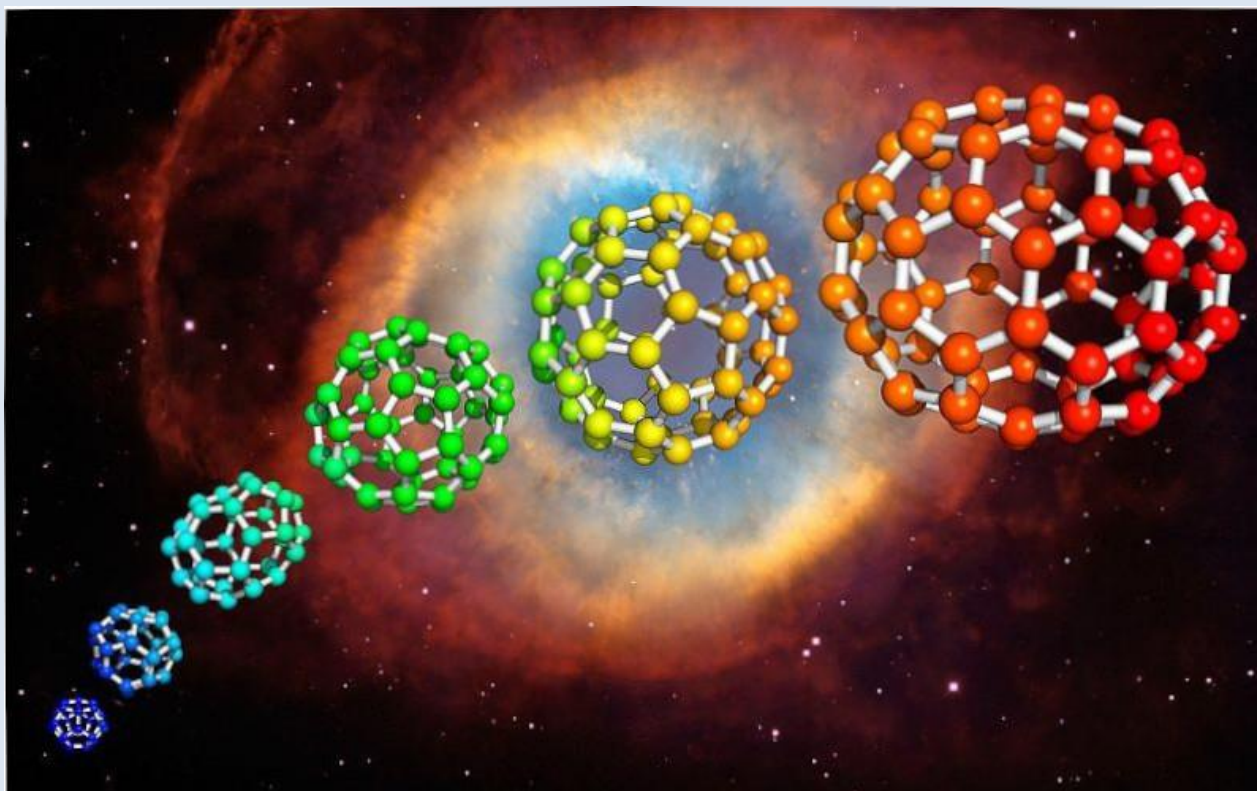


Перст

Информационный бюллетень
перспективные технологии
наноструктуры сверхпроводники фуллерены

Том 31, выпуск 6

июнь 2024 г.



Фуллерен/<https://fvform.ru/o-fullerenah/cto-takoe-fulleren/>

Черноголовка

Том 31, выпуск 6

июнь 2024 г.

В этом выпуске:

ГРАФЕН

Электрохимический реактор из трехслойного графена

Графен – один из самых перспективных современных материалов, предмет множества исследований, а также очерков Перст. Мы уже писали о двухслойном графене [1], в котором при определенном “магическом угле” поворота слоев друг относительно друга возникают “плоские” зонные структуры, перспективные для проявления сверхпроводимости. Впрочем, возможность вариации зонной структуры интересна не только в плане сверхпроводимости, но и для множества других применений. Одно из таких необычных применений – увеличение скорости электрохимических реакций. Это актуально для создания более эффективных и быстро заряжающихся элементов питания. Этот эффект описан в работе [2]. Исследователи из различных университетов США обнаружили ускорение окислительно-восстановительной реакции гексамина рутения на трехслойном графене. Скорость электрохимических реакций сильно связана с плотностью электронных состояний, поэтому возможности управления плотностью состояний за счет вариации угла между слоями дают широкий простор для управления этими реакциями.

Трехслойный графен позволяет варьировать уже два угла между слоями – между первым и вторым слоем, и между вторым и третьим (рис. 1а, вставка). При определенных “магических” углах между слоями образуются муаровые структуры, а при некоторых углах муаров не образуется – имеет место несоразмерная структура. При угле между первым и вторым слоями в 1.1° и между вторым и третьим слоями в 4.7° образуется муар, и в запрещенной зоне появляется сильный пик плотности состояний (рис. 1а).

Кроме того, эффект усиления скорости химических реакций определяется не только плотностью состояний, но и вероятностью их заполнения, то есть распределением Ферми-Дирака, которое не имеет максимума при нулевой энергии. Поэтому экспериментально максимальное увеличение скорости химических реакций было обнаружено не при “магических углах”, а при больших углах между первой и второй плоскостью. Авторы рассчитали скорость химических реакций при различных величинах углов между плоскостями (рис. 1б). Рассчитанная “карта” скоростей реакций позволит создавать трехслойные графеновые “реакторы” с управляемыми параметрами.

И далее ...

- МУЛЬТИФЕРРОИКИ**
- 3 Наноточки из феррита висмута
- МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ**
- 4 Новые кристаллы азота
- НАНОСТРУКТУРЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ**
- 5 Наночастицы диоксида титана против тараканов
- ДЛЯ ПРАЗДНОГО УМА**
- 6 Карбид кремния – адсорбент кофеина
- ВЕСТИ С КОНФЕРЕНЦИЙ**
- 7 Итоги работы XXXIX Совещания по физике низких температур (ФНТ-2024)

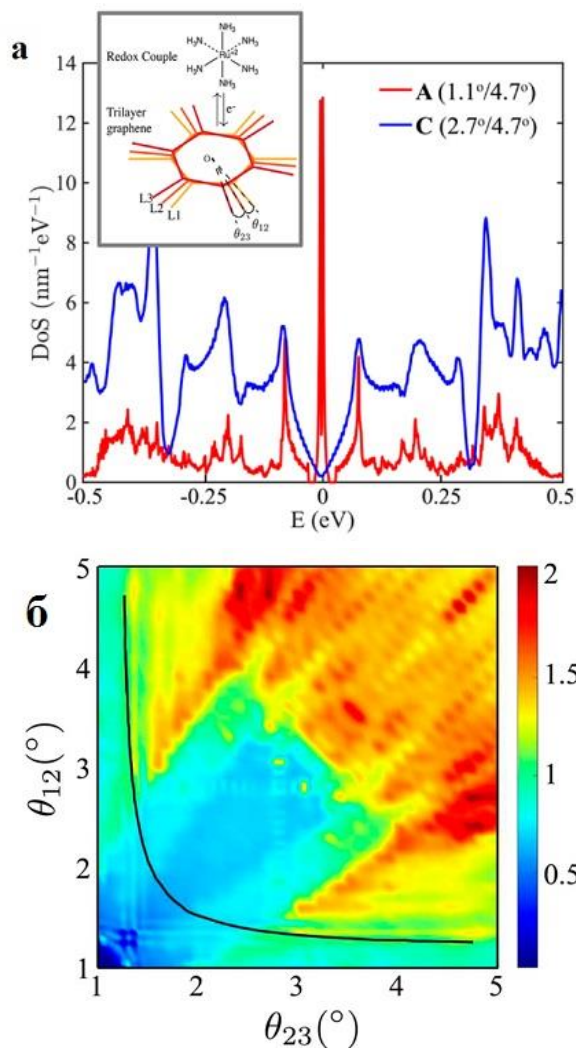


Рис. 1. **а** - Плотность электронных состояний, рассчитанная для “магических углов” (красная кривая), и для несоизмерной структуры (синяя кривая); **б** - зависимость скорости химической реакции (отн.ед.) от углов между плоскостями

З. Пятакова

1. [ПерсТ 25, вып. 13/16, с. 1 \(2018\).](#)
2. M. Babar et al., *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 16105 (2024).

МУЛЬТИФЕРРОИКИ

Наноточки из феррита висмута

Последние новости о самом популярном из мультиферроиков – феррите висмута BiFeO_3 – мы на страницах ПерсТа сообщали ровно два года назад – в июньском номере 2022 года, и что показательно, в том сюжете BiFeO_3 служил лишь подложкой для ван-дер-ваальсового магнетика – самой горячей темы в магнетизме в последние пять лет. Значит ли это, что исследования этого материала более не ведутся? Совсем нет, просто они перешли на другой технологический уровень и стали ближе к практике. Кроме того, чистый феррит висмута, несмотря

на сегнетоэлектрическое и магнитное упорядочения при комнатных температурах, не так интересен в прикладном плане из-за большой концентрации кислородных вакансий, приводящих к токам утечки, а также наличия спиновой циклоиды, обнуляющей магнитные свойства материала. Замещение ионов висмута редкоземельными ионами или ионов Fe^{3+} – ионами других металлов подгруппы железа позволяет решить обе проблемы, существенно улучшить диэлектрические свойства кристалла, подавить спиновую циклоиду и усилить магнитные свойства.

В недавней статье [1] ученые из Tokyo Inst. of Technology (Япония) разработали способ получения из феррита висмута с 10% замещением железа кобальтом островков правильной формы (наноточек) (рис.1). Такие частицы при размере 60 нм переходят в однодоменное состояние – как в сегнетоэлектрической, так и в магнитной подсистемах. Это то, что нужно для компьютерной памяти, плотность которой при расстоянии между наноточками 100 нм достигает отметки до 70 Гбит на квадратный дюйм. Отметим, что направление электрической поляризации вместе с магнитной анизотропией задают направление намагниченности, что позволит создать “идеальную” память с минимальными энергетическими потерями: запись в ней будет осуществляться подачей электрического напряжения на затвор, а считывание – с помощью эффекта туннельного магнитосопротивления.

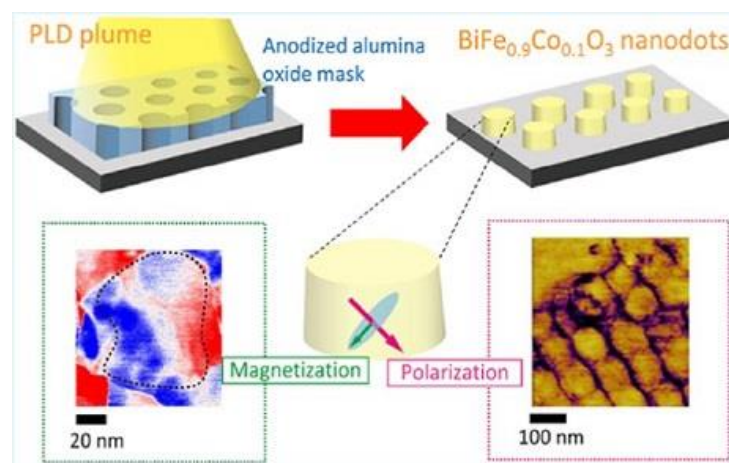


Рис. 1. Наноточки на основе феррита висмута с кобальтовым замещением: серым показана маска из анодного оксида алюминия, слева представлено изображение доменов в магнитном силовом микроскопе, справа – изображение сегнетоэлектрических доменов в пьезоэлектрическом силовом микроскопе (высота наноточек – 10 нм).

Наноточки получали на проводящей подложке из титана стронция, легированного ниобием – $\text{Nb:SrTiO}_3(001)$ импульсным лазерным осаждением сквозь маску из пористого анодированного алюминия (оксида алюминия, полученного электрохимическим способом).

Такой метод синтеза обладает рядом преимуществ, по сравнению с методом травления:

- удается избежать формирования магнитных неоднородностей, характерных для технологий, связанных с травлением;
- маска из анодированного алюминия способна выдерживать высокие температуры, необходимые при эпитаксиальном росте островков феррита висмута;
- размер пор в анодном оксиде алюминия варьируется от 10 до 400 нм в диаметре, что регулируется изменением условий электрохимического оксидирования, в частности, выбором потенциала анода, что позволяет регулировать размер наноточек.

Для ученых, интересующихся ферритом висмута с фундаментальной стороны, более интересной будет вторая часть работы, в которой японцы изучают островки большого диаметра: при размерах больше ширины полосового сегнетоэлектрического домена (100 нм) в них реализуется структура с вихревым сегнетоэлектрическим упорядочением, а при 900 нм – уже сегнетоэлектрическая структура объемного кристалла феррита висмута. Неожиданным оказалось отсутствие привязки в наноточках магнитных доменных границ к сегнетоэлектрическим, несмотря на то, что в тонких пленках того же материала такая взаимосвязь наблюдается.

А. Пятаков

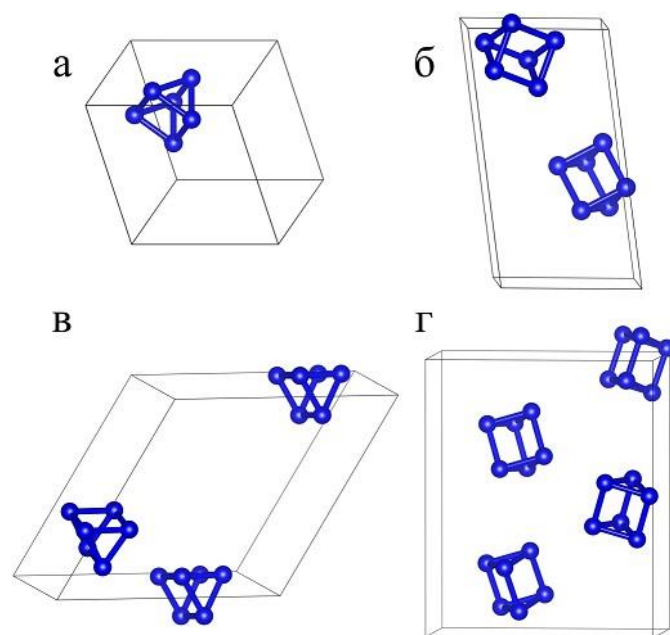
1. K. Ozawa et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 16, 20930 (2024).

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Новые кристаллы азота

Соревнования по поиску высокоэнергетических соединений немолекулярного азота не прекращаются. Напомним, что атомы азота в нормальных условиях не образуют конденсированного вещества, а существуют в виде двухатомных молекул с тройной ковалентной связью, которая является одной из самых прочных химических связей в природе. В полимерных структурах связи между атомами азота более слабые, они имеют меньшую кратность и,

следовательно, меньшую энергию. Таким образом, наличие одинарных или двойных межатомных связей повышает энерговыделение при разложении таких высокоэнергоемких материалов. Наверное, самой известной и перспективной формой кристаллического азота является кубическая гош-фаза (cg-N), которая является наиболее энергетически выгодной среди всех изученных немолекулярных структур при давлениях, меньших 150 ГПа. В работе [1] исследователи из нескольких университетов Бразилии предложили семейство “молекулярных немолекулярных” кристаллов азота. По факту, это ван-дер-ваальсовы кристаллы, построенные из азотных призм N_6 (см. рис.).



Молекулярные кристаллы, образованные призмами N_6 . В элементарной ячейке может располагаться одна $\text{N}_6^{(1)}$ (а), две $\text{N}_6^{(2)}$ (б), три $\text{N}_6^{(3)}$ (в) или четыре $\text{N}_6^{(4)}$ (г) молекулы. Все кристаллические структуры были определены с использованием алгоритма USPEX.

При этом в элементарной ячейке такого кристалла может находиться от одного $\text{N}_6^{(1)}$ до четырех $\text{N}_6^{(4)}$ призм. Для их идентификации авторы использовали предсказательный эволюционный алгоритм USPEX, а расчет характеристик они проводили с помощью теории функционала плотности в программном пакете VASP. Для учета слабого ван-дер-ваальсового взаимодействия исследователи использовали как специализированный функционал vdW-DF/DRSLL, так и традиционный подход, основанный на распространенном функционале PBE с учетом дисперсионных поправок Гримме D3, чтобы убедиться в нечувствительности результата к уровню теории. Результаты, полу-

ченые авторами, подтверждают устойчивость предсказанных молекулярных кристаллов, но составить достойную конкуренцию все той же гош-фазе и тем более молекулярному азоту они, конечно, не смогут. Чуда здесь, к сожалению, не произошло. Однако авторы подчеркивают, что при давлениях свыше 200 ГПа предложенные молекулярные кристаллы N_6 станут более устойчивы, чем твердый $\alpha-N_2$. Анализ электронных характеристик семейства N_6 свидетельствует о полупроводниковом характере образцов: все они обладают щелью, которая подвергается настройке под действием давления. Так, при увеличении давления щель уменьшается. Более того, авторы предсказывают переход полупроводник-металл. Например, для кристалла $N_6^{(1)}$ он наблюдается уже при 97.5 ГПа. Подводя итоги, основываясь на данных предыдущих исследований о высокой кинетической устойчивости призматических N_6 в газовой фазе, авторы не теряют надежды продемонстрировать, что и предсказанные кристаллы N_6 также окажутся кинетически устойчивы. Отметим, что привычное молекулярно-динамическое моделирование вполне сможет ответить на этот вопрос. Так или иначе, теперь ряд аллотропов немолькулярного азота пополнился еще одним семейством кристаллов. Будем надеяться, что в конечном итоге, пусть и небольшими шагами, научное сообщество придет к энергоэффективному азотному топливу.

М. Маслов

I. W.D.Freitas et al., *Chem. Phys. Lett.* **844**, 141262 (2024).

НАНОСТРУКТУРЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Наночастицы диоксида титана против тараканов



В последние годы расширяются области применения наночастиц диоксида титана. Фотокалалитические свойства позволяют использовать их для очистки воды и воздуха от вредных органических примесей, а добавление в краски обеспечивает самоочистку покрытий под дей-

ствием УФ и даже солнечного света (см. Перст [1]). В нашей стране и ряде других стран наночастицы диоксида титана применяют в производстве лекарственных и косметических средств, пищевых продуктов для придания белизны, хотя результаты исследований говорят о том, что даже при малой концентрации они могут накапливаться во внутренних органах, вызывать окислительный стресс [2]. Интересно, что эти вредные свойства наночастиц TiO_2 исследователи из Мексики смогли использовать для борьбы с тараканами *Periplaneta Americana* [3]. Этот американский таракан, один из крупнейших в мире (до 5 см в длину), считается опасным вредителем, переносчиком многих инфекций, возбудителем аллергии. Тараканы *Periplaneta Americana* живут в разных странах, в том числе и в России. Для их уничтожения используют химические препараты, проводят профессиональную дезинсекцию.

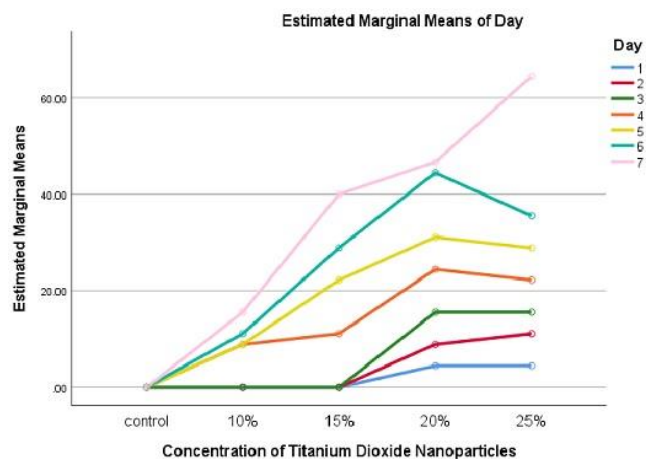


Рис. 1. Гибель тараканов (%) в зависимости от концентрации нано- TiO_2 и времени орального воздействия.

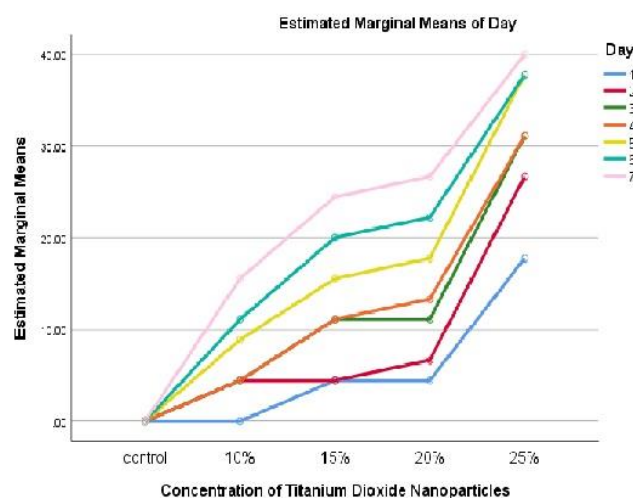


Рис. 2. Гибель тараканов (%) в зависимости от концентрации нано- TiO_2 и времени контактного воздействия.

Авторы работы [3] изучили воздействие наночастиц TiO_2 на тараканов, помещенных в аквариум (15 штук в каждом случае). Использовали контактный и оральные методы. В первом случае раствор наночастиц распыляли на полу и стенках аквариума (но не на пище и воде). Во втором случае раствор смешивали с сахаром, с измельченными сухарями и помещали пищу в промытый от наночастиц аквариум. Испытания для растворов разной концентрации проводили в течение 7 дней, каждое повторяли трижды. Результаты показаны на рис. 1 и 2. В целом при увеличении дозы и времени процент гибели тараканов значительно возрастал. При концентрации 10% различия для двух методов незначительны. Оральный метод оказался более эффективным в течение всего срока испытаний при концентрации 15 и 20% наночастиц, но при 25% контактный метод показал более высокую степень уничтожения тараканов (кроме седьмого дня).

Применение наночастиц в качестве инсектицидов является новой стратегией. Конечно, необходимы дальнейшие исследования для достижения требуемой эффективности и оценки влияния на окружающую среду. Тем не менее, результаты, полученные авторами [3], позволяют считать использование наночастиц диоксида титана полезным новым методом борьбы с тараканами.

О. Алексеева

1. [ПерсТ 31, вып. 5 с. 3 \(2024\)](#).
2. [ПерсТ 24, вып. 5/6, с. 1 \(2017\)](#).
3. *J.A.Gutiérrez-Ramírez et al., Entomol. Appl. Sci. Lett. 11, 40 (2024)*.

ДЛЯ ПРАЗДНОГО УМА

Карбид кремния – адсорбент кофеина

Кофеин содержится во многих продуктах питания, начиная с таких популярных напитков, как кофе и чай, и заканчивая какао-бобами. Несмотря на свои полезные свойства, это вещество также негативно влияет на общее состояние организма человека. Например, оно вызывает бессонницу, нервозность даже при малых дозах употребления. Поэтому актуальной задачей является удаление кофеина из продуктов питания. В настоящее время для решения этой задачи используются углеродные структуры с функциональными поверхностями. Но и они имеют свои особенности, поэтому требуются дополнительные исследования для оптимизации производительности, масштабируемости и

безопасности этих наноструктур для практического применения.

Популярный в электронике материал SiC может решить проблему удаления кофеина из продуктов питания благодаря большой площади поверхности и высокой реакционной способности. В работе [1] ученые из King Saud Univ. (Саудовская Аравия), исследовали влияние на электронные, оптические и структурные свойства молекул кофеина (CFI), представляющих собой соединение атомов N, C, H, O, на фуллерены $\text{Si}_{11}\text{C}_{12}$ как в свободном состоянии, так и в случае их легирования атомами В/Ge. В качестве исследуемых структур выступали молекулы CFI, а также $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}$, $\text{Si}_{11}\text{BC}_{12}$, $\text{Si}_{11}\text{GeC}_{12}$ и наноструктуры, функционализированные CFI, как в газовой, так и в жидкостной фазах. Длины связей Si-C равны 1.824 Å и 1.767 Å, а также 1.826 Å и 1.770 Å в газовом и жидкостном состоянии, соответственно.

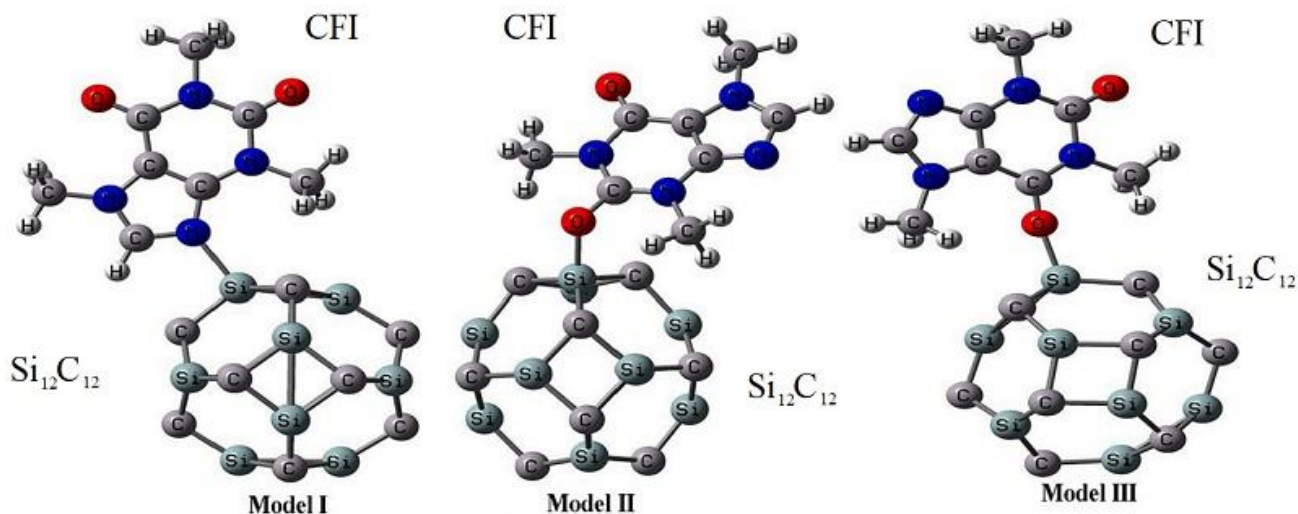
С помощью теории функционала плотности в программе Gaussian 09 исследователи определили набор структурных и электронных характеристик материалов с использованием базисного набора 6-311G**. Программа GaussView с методом M062X и GaussSum применялась для идентификации колебательных мод и молекулярных электростатических потенциалов, а также плотностей электронных состояний. Модель поляризуемого континуума (ПКМ) использовалась для оценки влияния растворителя на адсорбцию CFI на $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}$ в жидкостной фазе. Также для определения края поглощения применялась теория TD-DFT.

В результате расчет структурных характеристик показал, что в процессе взаимодействия молекулы CFI и фуллерены образуют друг с другом ковалентное связывание. Также в местах соединения происходит $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ переход. При этом легирование по-разному влияет на процесс осаждения молекул CFI. Атомы Ge не препятствуют образованию ковалентных связей. При этом атомы В создают между структурой $\text{Si}_{11}\text{BC}_{12}$ и молекулой CFI электростатическое взаимодействие. Эти факты подтверждают адсорбирующие свойства $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}$ в газовой фазе. В случае осаждения молекул CFI в жидкостной фазе фуллерены проявили большую склонность к образованию ван-дер-ваальсовых связей.

Расчет электронных характеристик показал, что в случае адсорбции CFI структура $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}$ становится ближе к полупроводниковой из-за

уменьшения НОМО-LUMO щели на почти 9% и 3.4% в газовой и жидкой фазах, соответственно. При этом чистая поверхность $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}$ в отличие от легированных $\text{Si}_{11}\text{BC}_{12}$, $\text{Si}_{11}\text{GeC}_{12}$ оптически чувствительна к молекулам CFI.

Также осаждение CFI приводит к уменьшению электроотрицательности структур. Таким образом, это влияет на электропроводность и процессы акцептирования электронов.



Схематичное изображение процесса осаждения молекул CFI (кофеин) на квазифуллерен $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}$ в газовой (Model I, Model II) и жидкостной (Model III) фазах, соответственно.

В итоге, принимая во внимание полученные структурные, электронные и оптические характеристики $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}$, $\text{Si}_{11}\text{BC}_{12}$ и $\text{Si}_{11}\text{GeC}_{12}$, авторами был сделан вывод, что наиболее подходящими структурами для адсорбции кофеина являются $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}$ и $\text{Si}_{11}\text{GeC}_{12}$. ИК- и УФ- спектры показали, что эти системы являются наиболее чувствительными к молекулам кофеина. Таким образом, благодаря своим электронным характеристикам эти квазифуллерены могут быть полезны в качестве датчиков обнаружения молекул кофеина.

А. Грекова

I. W.A.Mahdi et al., J. Molec. Liq. 400, 124467(2024).

ВЕСТИ С КОНФЕРЕНЦИЙ

Итоги работы XXXIX Совещания по физике низких температур (ФНТ-2024)

С 3-го по 7-е июня 2024 года в Черноголовке на базе Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН) состоялось XXXIX Совещание по физике низких температур (ФНТ-2024), посвященное 300-летию Российской академии наук.

Уровень достижений в области физики низких температур в настоящее время служит фундаментальной основой для развития многих отраслей промышленности: микроэлектроники, приборостроения, телекоммуникации, энергетики и медицины. Исследования в условиях низких температур (~ 4 К) позволяют наблюдать целый ряд принципиально новых физических явлений и определять физические свойства веществ, так как в этом случае удается существенно уменьшить влияние тепловых возбуждений. С данной областью науки связаны такие важнейшие открытия XX века, как явления сверхтекучести и сверхпроводимости.

39-е Совещание стало площадкой для представления и обсуждения новых экспериментальных и теоретических результатов по следующим научным направлениям: электронные явления при низких температурах (включая наноструктуры и низкоразмерные системы), сверхпроводимость, квантовые жидкости и

кристаллы, низкотемпературный магнетизм и низкотемпературная физика диэлектриков, материалы для низкотемпературных применений. Собрание продолжило ряд научных меро-

приятий, регулярно проходящих в нашей стране начиная с 50-х годов, и связанных с именами нобелевских лауреатов П.Л. Капицы, Л.Д. Ландау, В.Л. Гинзбурга и А.А. Абрикосова.



Программа Собрания включала в себя более 150 научных докладов: 81 устных и 76 стендовых, и открытое заседание Научного совета РАН по физике низких температур. Научную программу конференции открыл приглашенный пленарный доклад ведущего научного сотрудника ИК РАН (НИЦ “Курчатовский институт”, Москва) И.А. Трояна о синтезе новых сверхпроводников на основе гидридов металлов с критической температурой близкой к комнатной, а именно – кубические гексагидрид $(La,Y)H_6$ и декагидрид $(La,Y)H_{10}$ с температурой сверхпроводящего перехода 253 К (-20°C). Тема сверхпроводимости была продолжена в докладах В.В. Большинова и В.В. Рязанова (оба ИФТТ РАН) обсуждением результатов исследования джозефсоновской магнитной памяти для создания сверхпроводниковой электроники и спинтроники. В работах Р.Е. Болтнева (ОИВТ РАН) и Андрея Голова (Университет Манчестера) были продемонстрированы полученные впервые экспериментальные кадры по наблюдению квантовых вихрей в сверхтекучем гелии. Оживленную дискуссию вызвал доклад М.М. Глазова (ФТИ имени А.Ф. Иоффе РАН), посвященный экспериментальным и теоретическим исследованиям экситонных эффектов в

структурах пониженной размерности. Большой интерес вызвал также доклад В.Н. Манцевича (МГУ им. М.В. Ломоносова), в котором были представлены экспериментальные результаты по инициализации, управлению и считыванию спинов в квантовых точках, и обсуждалась возможность эффективной передачи кубитов в системе взаимодействующих квантовых точек. Результаты этих исследований в перспективе могут привести к революционным изменениям в электронике, энергетике, транспорте и медицине.

Параллельно с ФНТ-2024 в ИФТТ РАН работала VI Школа молодых ученых “Новые материалы и технологии для систем безопасности” (4–5 июня 2024 г.), на которой обсуждались вопросы, касающиеся создания принципиально новых систем безопасности с использованием терагерцовых волн, прозрачных для большинства материалов, и методы усиления комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия) для однозначного детектирования природы обнаруженных веществ. Разрабатываемые учеными системы основываются на двух технологиях: терагерцовом излучении, позволяющем сканировать живые организмы и предметы с высокой степенью детализации, и

рамановской спектроскопии, помогающей по реакции на оптическое излучение молекул веществ определить их природу.

На открытом заседании Научного совета РАН по физике низких температур председатель Совета чл.-корр. РАН А.И. Смирнов отметил новизну и высокий научный уровень результатов, представленных участниками конференции: получение материалов, обладающих сверхпроводимостью вблизи комнатных температур; экспериментальное подтверждение сверхтекучести ^3He ; экспериментальное наблюдение квантовых вихрей; разработка джозефсоновской магнитной памяти; новые магнетики и гетероструктуры; квантовые интерферометры в разных модификациях; приложения для андреевского отражения. В заключение он отметил также творческую и дружескую атмосферу конференции, сложившуюся благодаря слаженной работе ее организаторов.

Таким образом, XXXIX Совещание по физике низких температур совместно с VI Школой молодых ученых “Новые материалы и технологии для систем безопасности” объединило ученых и специалистов, работающих в различных направлениях физики твердого тела, и стало крупным научным событием в этой области. В мероприятии приняли участие около 200 ведущих ученых и молодых специалистов, представителей академических институтов и университетов, занимающихся фундаментальными и прикладными исследованиями в области физики низких температур: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, МФТИ, МГУ им. М.В. Ломоносова, ФИЦ КазНЦ РАН, ИФ СО РАН, ИФМ УрО РАН и других научных и образовательных учреждений страны. Состоявшееся мероприятие позволило выявить важнейшие достижения и определить наиболее актуальные направления по физике низких температур, что дает толчок к дальнейшему углубленному исследованию и практическому применению полученных результатов.

О. Камынина

**Информационный бюллетень ПерсТ
издается информационной группой ИФТТ РАН**

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

Научные редакторы К. Кугель, Ю. Метлин

В подготовке выпуска принимали участие: О. Алексеева, А. Грекова, О. Камынина,
М. Маслов, А. Пятаков, З. Пятакова

Выпускающий редактор: И. Фурлетова