



перспективные технологии

наноструктуры сверхпроводники фуллерены

http://perst.issp.ras.ru

Том 23, выпуск 11/12

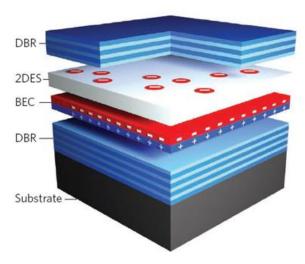
июнь 2016 г.

В этом выпуске:

СВЕРХПРОВОДНИКИ

Экситонная сверхпроводимость в слоистых дихалькогенидах

В металлах сверхпроводящий ток переносится куперовскими парами, которые образованы электронами, притягивающимися друг к другу за счет обмена фононами – квантами колебаний кристаллической решетки. В обычных сверхпроводниках это эффективное притяжение электронов очень слабое, и поэтому куперовские пары могут существовать только при криогенных температурах. В 70-х годах прошлого века было высказано предположение [1], что в слоистых металл-полупроводниковых гетероструктурах роль фононов могут играть экситоны, которые способны обеспечить более прочную связь электронов в куперовских парах и, соответственно, более высокие критические температуры. Однако надежных экспериментальных свидетельств существования экситонного механизма сверхпроводимости получено не было.



Схематическое изображение гетероструктуры, предложенной в [2] для наблюдения экситонной сверхпроводимости. Атомный монослой с двумерной электронной системой (2DES) отделен тонким барьером от бислоя дихалькогенида, в котором за счет резонансной лазерной накачки формируется бозе-эйнштейновский конденсат экситонов (BEC). Вся структура расположена между двумя брэгговскими рефлекторами (DBR), которые обеспечивают сильное экситон-фотонное взаимодействие.

В работе [1] для изготовления такого рода гетероструктур предложено использовать двойной слой дихалькогенида переходного металла (например, $MoSe_2$ или WS_2), находящийся в непосредственной близости к двумерной электронной системе (2DES) (см. рис.). При этом концентрация экситонов в слое дихалькогенида регулируется резонансным лазерным излучением и может быть сделана очень большой, а туннелированию экситонов в 2DES с их последующей рекомбинацией препятствует специальный барьер. Если такая гетероструктура действительно окажется сверхпроводящей,

И далее ...

НАНОМАТЕРИАЛЫ

- 2 Борофен, новые подробности
- 3 Борофен, работа продолжается

"Безвредная" концентрация нано- ${
m TiO_2}$ влияет на экспрессию антиоксидантных генов

СНОВА К ОСНОВАМ

5 Физические развлечения с гонгом

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

По золотой дороге на фуллереновых колесах

КОНФЕРЕНЦИИ

VII Baikal International Conference "Magnetic Materials. New Technologies" (BICMM - 2016), 22-26 August 2016, Lystvyanka – Irkutsk, Russia

The International Conference Modern Development of Magnetic Resonance, 31 October – 4 November 2016, Kazan, Russia

7 ESAS Winter School on Novel
Frontiers in Superconducting
Electronics: from Fundamental
Concepts and Advanced Materials towards Future Applications,
12 - 17 December 2016,
Pozzuoli, Italy

то ее критическую температуру можно будет контролировать сугубо оптическими методами, изменяя концентрацию экситонов за счет изменения мощности лазера.

По материалам заметки "Exciton-mediated superconductivity", A.Kavokin, P.Lagoudakis, Nature Mater. **15**, 599 (2016).

- 1. D.Allender et al., Phys. Rev. B 7, 1020 (1973).
- 2. O.Cotlet et al., Phys. Rev. B 93, 054510 (2016).

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Борофен, новые подробности

Как учил известно кто, - а до него многие другие все развивается по спирали. И действительно: вопреки ясно выраженной тенденции увеличивать, где только можно, число измерений (говорят, по ходу фильмов в некоторых кинотеатрах уже покачивают кресла и организуют запахи - хотя трудно себе представить, чем это можно перебить устойчивую вонь горелых кукурузных зерен), — так вот, вопреки потребительскому мэйнстриму ученый мир время от времени возвращается и ищет нечто новое в плоском 2D мире - и находит!

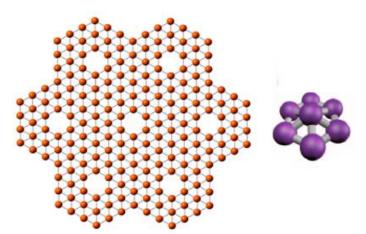
Об очередной такой находке коллектив ученых из США, Китая и России сообщил в статье [1] (мы об этом уже кратко рассказывали в предновогоднем ПерсТе [2]). Авторы работы [1] сумели получить двумерный лист из атомов бора. Это гораздо менее тривиально, чем лист из атомов углерода, хотя едва ли слово тривиально применимо в данном сравнении — графен, как-никак, увенчан Нобелевской премией.

Но там, с углеродом, все-таки было проще – природа приготовила исследователям подсказку в виде графита, который, пусть менее аккуратно, достаточно давно расщепляли в промышленных масштабах. Да и технические средства, с помощью которых качественный графен был получен впервые (рулон скотча), напоминали эпоху классиков – Резерфорда, который, как говорят, экспериментировал с коробочкой и веревочками, или Майкельсона, который впервые измерил скорость света в лабораторных условиях в установке ценой 8 (восемь) долларов [3]. Так что графен в своей классической простоте был обречен, стать Нобелевским объектом, а вот с бором все было трудней.

При валентности 3 бору было никак не вписаться в проверенный шестигранный мотив плоского листа, как у графена. Правда, наработки были. Самый простой путь — скомпенсировать недостающую валентность бора избыточной валентностью еще чего-нибудь. Эта идея привела к рождению нитрида бора — широкозонного полупроводникового материла, действительно укладывавшегося в плоскость и даже получившего не вполне политкорректный по нынешним временам титул "белый графен" [4].

Кроме упомянутой неполиткорректности, нитрид бора все-таки еще не был бором — скорее полукровкой.

По собственно бору наработки тоже были — но только теоретические, и они не внушали оптимизма. Как оказалось, у бора более дюжины аллотропий. Конфигурация, которая приближалась к плоской, могла основываться на кластере в виде сильно приплюснутой пирамиды (см. рис.), и должна была быть весьма нестабильной.



Но кого это останавливало? Сколько сил когда-то было затрачено на метастабильный металлический водород, который и получить-то удалось на кончиках алмазных наковален в чудовищном прессе! Но, видимо, возможный приоритет второго места в гонке двумерных материалов - сразу за графеном – был для авторов работы достаточным стимулом. Не зря еще не родившийся материал в публикациях уже называли "борофеном" [5]!

Короче, получение борофена оказалось несравненно более сложным и трудоемким, чем манипулирование скотчем. Для этого авторы в условиях сверхвысокого вакуума чуть ли не по одному раскладывали атомы бора на атомно-гладкую поверхность золотой подложки (111) при строго определенном диапазоне температуры подложки, причем сам бор, во избежание получения ненужных фаз, имел чистоту 99,9999%.

То, что получилось, было достаточно обстоятельно исследовано: AFM, XPS с угловым разрешением, STEM с разрешением отдельных атомов, расчет зонной структуры и плотности электронных состояний. Словом, сомнений в том, что получилось именно то, на что авторы претендуют, не остается. Борофен оказался металлом, причем туннельные ВАХ показывают наличие особенности Ферми в плотности состояний — то, что и должно быть у двумерного проводника.

Обращает на себя внимание структура: регулярные прорехи (см. рис.) в двумерной сетке — это нечто новое, что кому-то еще предстоит эффектно обыграть/использовать. Может, такие прорехи удастся использовать как шаблон дли получения трехмер-

ной структуры из связанных перетяжками графенов. Пока такая 3D структура из 2D графенов придумана "на кончике пера" – но будет здорово, если это будет получено реально.

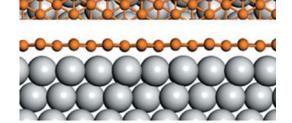
Так что второе место на пьедестале двумерных материалов занято. И – что приятно - такой красивой структурой.

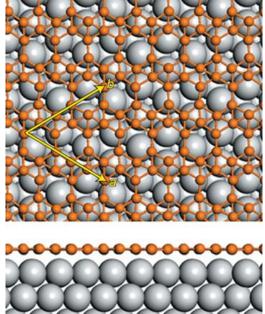
М.Компан

удавалось.

- 1. A. J.Mannix et al., Science 350, 6267, 1513
- 2. ПерсТ **22**, вып. 23/24, с. 1 (2015).
- 3. М.Уилсон, "Американские ученые и изобретатели", Пер. с англ. М. "Знание" (1964).
- 4. http://www.materialstoday.com/electronicproperties/news/perfect-white-graphene-new-era-ofelectronics/
- 5. Z.A.Piazza et al., Nature Commun. 5, 3113 (2014).

условий синтеза формируется одна из двух фаз (см. рис.)





Борофен, работа продолжается

С легкой руки графена квазидвумерные твердо-

тельные структуры стали в последние годы очень

модными, и за каждым новым плоским материалом

ведется настоящая охота. Долгое время ничего не

получалось с бором – соседом углерода в Периоди-

ческой системе элементов. Теория предсказывала

наличие большого количества почти вырожденных по энергии плоских конфигураций, но перенести

хотя бы одну из них с бумаги на подложку никак не

Первое сообщение о синтезе атомарно плоских

пленок бора, названных борофеном, пришло в конце прошлого года (см. предыдущую заметку). Не-

давно опубликована статья [1], в которой китайские

физики сообщили об эпитаксиальном росте плоско-

го бора на подложке Ag(111). В зависимости от

Атомные структуры двух различных фаз плоского бора на подложке Ag(111). Виды сверху и сбоку. Оранжевые и серые шарики – атомы бора и серебра, соответственно.

Обе имеют треугольную решетку, но различаются характером периодического расположения вакансий. Данные сканирующей туннельной микроскопии хорошо согласуются с расчетами из первых принципов. Такие пленки могут найти применение в наноэлектронике.

1. B.Feng et al., Nature Chem. 8, 563 (2016).

"Безвредная" концентрация нано-TiO₂ влияет на экспрессию антиоксидантных генов

Объем производства наночастиц TiO2 резко возрастает с каждым годом. Благодаря уникальным физико-химическим (в том числе фотокаталитическим) свойствам этот материал широко используется при изготовлении пластмассы, бумаги, керамики, эмали и, конечно, в качестве пищевой добавки Е 171, придающей белизну продуктам рыбной, кондитерской, хлебопекарной промышленности. Диоксида титана много в косметических изделиях, зубной пасте и особенно в солнцезащитных кремах. В последние годы наночастицы ТіО2 стали применяться

в медицине для фотодинамической и фототермической терапии, доставки лекарственных средств. Неудивительно, что ученые в разных странах мира изучают токсичность этого материала для человека и окружающей среды. Действие диоксида титана зависит от разных факторов – концентрации, формы и размера частиц, фазы (рутил или анатаз) и др. В живой организм TiO₂ проникает через кожу, дыхательные пути, желудочно-кишечный тракт (ЖКТ). Проверка 89 пищевых продуктов показала, что сильному воздействию подвергаются дети до 10 лет, т.к. больше всего добавки Е 171 содержится в драже, сладостях, особенно покрытых глазурью, жевательных резинках (подробнее см. ПерсТ [1]).

Китайские ученые в течение нескольких лет исследовали токсичность нано-ТіО2 и показали, что длительное воздействие в малых дозах и кратковременное в большой дозе поражает печень, сердце, почки, селезенку мышей [2]. Наночастицы накапливаются во внутренних органах и вызывают воспаление. Чем меньше частицы, тем труднее организму от них избавиться. Проникнув в клетку через мембрану, наночастицы TiO₂ вызывают окислительный стресс, а попав в ядро клетки, могут повредить ДНК. Тем не менее, в недавно опубликованном отчете Агентства пищевых стандартов Австралии и Новой Зеландии (Food Standards Australia New Zealand, FSANZ) сказано, что наночастицы ТіО2 в продуктах питания не представляют заметного риска для здоровья [3]. Результаты исследований на мышах, по мнению авторов отчета, не отражают реальную ситуацию с воздействием ТіО2, поступающего с пищей. Из желудочно-кишечного тракта в другие органы попадает очень немного нано-ТіО2. Более того, люди столько лет "едят" эту пищевую добавку, а информации о вредных последствиях до сих пор нет...

Такие бодрые заключения кажутся несколько преждевременными, особенно после знакомства с результатами работы [4] (США), в которой показано, что на гены влияет даже "безвредная", нетоксичная для клеток концентрация наночастиц TiO_2 .

Для исследований использовали клетки известной клеточной линии человека HeLa* и клетки почки обезьян BS-C-1. Диоксид титана представлял собой смесь 80% анатаза и 20% рутила. Исходный размер наночастиц ~ 21 нм, однако они образовали агрегаты размером ~ 290 нм (из ~ 10 частиц). Была выбрана такая концентрация наночастиц (270-400 мкг/мл), которая не влияет на жизнеспособность клеток даже при длительном воздействии. Сначала авторы [4] убедились, что клетки после 24 часовой инкубации в среде с нано-ТіО2 действительно остаются живыми и здоровыми. Показатель митохондриальной активности (рис. 1), который отражает энергообеспечение клеток и, соответственно, их жизнеспособность, практически одинаков для контрольного образца без наночастиц (100%) и для образца в среде с 270 мкг/мл нано- TiO_2 . Увеличение концентрации в 10 раз (до 2700 мкг/мл) немного снижает активность. Заметное снижение (до 68%) наблюдается только при увеличении концентрации в 100 раз (до 27 000 мкг/мл).

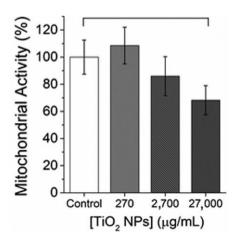


Рис. 1. Оценка цитотоксичности. Показатель митохондриальной активности для образцов клеток HeLa после 24 часовой инкубации в среде с нано- ${\rm TiO_2}$ разной концентрации.

Затем авторы перешли к изучению воздействия нано- TiO_2 на гены. Они определили отклик на инкубацию клеток HeLa в среде с наночастицами для 84 генов, связанных с окислительным стрессом, и для шести генов обнаружили изменение экспрессии** (~50%, как повышение, так и понижение). Примечательно, что четыре из них являются генами одного семейства — антиоксидантных ферментов пероксиредоксинов PRDX (рис. 2). Эксперименты с клетками линии BS-C-1 также показали, что инкубация в среде с нано- TiO_2 (304 мкг/мл) в течение 24 ч не влияет на жизнеспособность клеток, но экспрессия генов при этом меняется (наблюдается понижение ~ 50% для PRDX1).

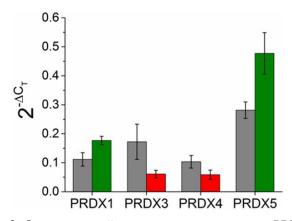


Рис. 2. Относительный уровень экспрессии генов PRDX при инкубации клеток HeLa в среде с нано- ${\rm TiO_2}$ (400 мкг/мл) в течение 24 ч. Контрольные образцы показаны серым цветом.

Для наночастиц полистирола (такого же размера, как и нано- ${\rm TiO_2}$, и с аналогичным поверхностным электрическим зарядом) эффекта не наблюдали.

Конечно, ещё предстоит выяснить причины различия откликов PRDX. Возможно, важную роль играет клеточная локализация конкретных генов. Несомненно одно — необходимо исследовать воздействие даже очень низкой концентрации наночастиц. Цитотоксичность отсутствует, но есть изменения в окислительном стрессе, которые могут привести к вредным для клеток последствиям.

О. Алексеева

*Линия "бессмертных" клеток **HeLa** получена в 1951 г. из клетки раковой опухоли пациентки по имени **He**nrietta **La**cks (умершей позднее в этом же году). Клетки HeLa и сейчас широко используются в научных исследованиях.

**Экспрессия генов — молекулярный процесс, в ходе которого информация, закодированная в генах, используется для синтеза функционального продукта (как правило, белка или РНК).

- 1. <u>ПерсТ **19**</u>, вып. 5, с.5 (2012).
- 2. J.Hong et al., Nanotechnology 27, 112001 (2016).
- 3. R.Drew et al., http://www.foodstandards.gov.au/publications/Documents/Safety of nanotechnology in food.docx
- 4. S.Runa et al., J. Phys. Chem. C, Articles ASAP (As Soon As Publishable), April 21, 2016; DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01939.

СНОВА К ОСНОВАМ

Физические развлечения с гонгом

Удары в гонг перед зеркалом. Так выглядит не какой-то древний ритуал, а недавний опыт ученых из Нидерландов и США, описанный в работе [1] и призванный продемонстрировать акустический аналог классического опыта Карла Дрексхаге (Karl Heinz Drexhage, известный отечественному читателю благодаря переводному изданию [2] в английской транскрипции "Дрексхейдж"). В первоначальном опыте 1968 года было показано, что излучение флуоресцентной молекулы меняется в зависимости от расстояния до отражающей поверхности, если это расстояние не превышает длины волны излучения [3]. В квантовой механике данное явление интерпретируется как изменение локальной плотности фотонных состояний молекулы, вызванное зеркалом.

Тот же эксперимент имеет классическую трактовку как обратное влияние отражающей поверхности на излучатель, что и было продемонстрировано в [1] на акустической модели с одной из разновидностей гонга "Чао", использовавшегося в старину для освобождения дороги при проезде важного чиновника (аналог современной мигалки), и бетонной стеной, хорошо отражающей звук (рис. 1). Раскатистый звук гонга означает наличие множества мод, исследователи выбрали первые две: 306 Гц и 561 Гц. Измерения показали, что с расстоянием от по-

верхности периодически меняется ширина линии и частота излучения (рис. 2).

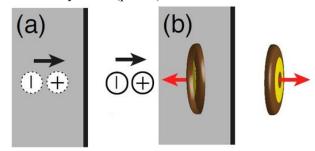


Рис. 1. Метод отражений для излучателей [1]: а - в оптике и электромагнетизме, b - в акустике

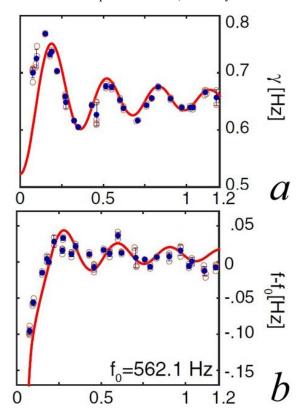


Рис. 2. Зависимость декремента затухания (а) и частоты излучения гонга (b) от расстояния до стены.

Если первый факт известен акустикам, то изменение частоты излучения (пусть и незначительное, всего на $0.1~\Gamma$ ц), наблюдается, по утверждению авторов [1], впервые.

Эксперимент имеет не только методическую ценность, но и предлагает простой метод измерения радиационной эффективности акустических источников, а также возможность зондирования необычных отражающих поверхностей, сделанных из метаматериалов.

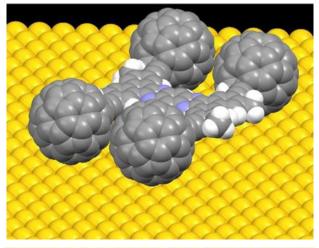
А. Пятаков

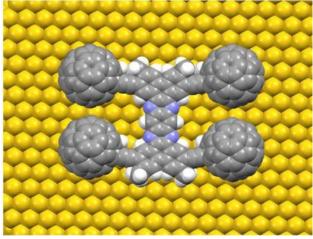
- 1. L.Langguth et al., Phys. Rev. Lett. 116, 224301 (2016).
- 2. К.Дрексхейдж и др. Лазеры на красителях. Ред. Ф.П. Шефер. Изд. "Мир". М. 1976.
- 3. K.H.Drexhage et al., Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem. 72, 329 (1968).

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

По золотой дороге на фуллереновых колесах

Исследователи из Ирана [1], не удовлетворенные современным состоянием теоретических исследований в области наномашин, предприняли попытку рассмотреть поведение фуллереновых колес (см. рис.) на поверхности золота в рамках теории функционала плотности.





Схематическое изображение наномашины с фуллереновыми колесами на поверхности золота: вид сверху-сбоку (вверху) и вид сверху (внизу)

С помощью программного комплекса SIESTA они не только нашли энергетические, электронные и геометрические характеристики молекулярного болида, обутого в бакиболы, но и провели дополнительные молекулярно-динамические расчеты, правда уже одного единственного C_{60} -колеса при комнатной температуре. В результате оценки энергий связи авторы пришли к выводу, что как шасси, так и колеса наномашины настолько сильно связываются с золотом, что объект при 300 К остается попросту зафиксированным на поверхности. Таким образом, чтобы заставить наномашину двигаться, необходимы температуры гораздо выше комнатных. К слову, равновесные расстояния между поверхностью золота и фуллереном и между поверхностью золота и молекулярным шасси составили, соответственно, 2.2 и 2.3 Å. Тем не менее, результаты молекулярно-динамического моделирования,

приведенные авторами для изолированного фуллерена при комнатной температуре, предсказывают его движение со скоростью ~8 нм/пс. При этом эксперимент, проведенный ранее [2], утверждает о "переползании" фуллерена (правда, уже в составе наномашины) по поверхности золота, нагретой аж до 225°C, лишь на несколько нанометров за полчаса. Возникающее противоречие авторы объясняют значительным влиянием молекулярного шасси на характер взаимодействия между наномашиной и поверхностью золота. Таким образом, по мнению исследователей, при конструировании машин на наноуровне обозначенный выше эффект, а именно "эффект шасси", необходимо обязательно учитывать.

М. Маслов

- 1. M. Ghorbanzadeh Ahangari et al., Physica E 83, 174 (2016).
- 2. Y.Shirai et al., J. Am. Chem. Soc. **128**, 4854 (2006).

КОНФЕРЕНЦИИ

VII Baikal International Conference "Magnetic Materials. New Technologies" (BICMM - 2016), 22-26 August 2016, Lystvyanka – Irkutsk, Russia

Topics of Conference

- Magnetic materials for recording.
- Soft magnetic materials.
- Hard magnetic materials.
- Nanomagnetism and Nanostructure.
- Multiferroics.
- Magnetic domains, domain walls, processes of magnetic reversal.
- Magnetooptical phenomena.
- Transport phenomena, giant magnetic resistance, giant magnetic impedance.
- Magnetic anisotropy, magnetostriction, magnetoelastic phenomena.
- Principles and techniques of measurement of magnetic parameters.
- Modern technologies for receipt of materials.
- Methods of teaching materials technology disciplines.

Web: http://www.bicmm.isu.ru/index_e.html

The International Conference Modern Development of Magnetic Resonance, 31 October – 4 November 2016, Kazan, Russia

The Zavoisky Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, the Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan and the Kazan Federal University organize the Week of Science "Horizons of Magnetic Resonance" in the period from 31 October till 4 November 2016 including the annual International Conference "Modern Development of Magnetic Resonance 2016" and the anniversary Zavoisky Award 2016

ceremony (www.kfti.knc.ru/en/zavoisky) supported by the Government of the Republic of Tatarstan 2016 marks twenty five years since the first Zavoisky Award was given to Dr. W. Mims (USA). Since then the Zavoisky Award became a highly esteemed and prestigious award for the achievements in the magnetic resonance research. Zavoisky Awardees 2016 are Michael Bowman (University of Alabama, Tuscaloosa, USA) and Arnold Raitsimring (University of Arizona, Tucson, USA).

The celebration of the 80th birthday of Prof. Kev M. Salikhov is planned within the events of the Week of Science.

IMPORTANT DATES

Submission of oral presentation abstracts

- August 1, 2016

Registration and submission of abstracts

- September 1, 2016

Online Registration & Abstract Submission is open at www.kfti.knc.ru/mdmr/2016

Website: www.kfti.knc.ru/mdmr/2016

ESAS Winter School on Novel Frontiers in Superconducting Electronics: from Fundamental Concepts and Advanced Materials towards Future Applications, 12 - 17 December 2016, Pozzuoli, Italy

Topics:

Toward energy-efficiency electronics: big societal challenges, state-of-the-art and possible role of superconducting (SC) electronics

Basic aspects of electronics with only superconducting materials:

I - digital SC electronics

II - analog SC electronics

III - SC memories

Interfacing superconductivity with other functional degrees of freedom:

I - superconducting spintronics

II - spin control through light: fundamentals, devices and perspectives towards the integration with superconductivity

III - semiconductor-superconductor hybrids. Unconventional superconductivity and quantum topological order. Concepts, materials and devices toward a quantum topological computation.

IV - ferroelectricity and superconductivity: hybrid solutions

V - coherent superconducting caloritronics

Superconducting fast interconnections down to low dimensional nanostructures, nanowires, twodimensional one-layer materials

([e.g. graphene, silicene, etc.]):

I - low dimensional SC electronics for fast interconnections

II - interconnection from the SC to the non-SC world: open questions

Tutorials:

Methodologies for the design of nanostructures based on advanced materials

Web: http://events.isec2017.org/

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, М. Компан, М. Маслов, Л. Опенов, А. Пятаков Выпускающий редактор: И.Фурлетова
Адрес редакции: 119296 Москва, Ленинский проспект, 64^a