

## НАНОМАТЕРИАЛЫ

### *Двумерный магнетизм в силиcene*

Исследования в области двумерных магнетиков стимулируются надеждами на их практическое использование в нанoeлектронике, а именно, в схемах памяти и логики. Яркое достижение в этом направлении принадлежит группе В.Г. Сторчака из Курчатовского института. Результаты работы, выполненной в России без привлечения зарубежной инфраструктуры, опубликованы в Nature Communications, и согласно статистике, публикуемой на сайте журнала, статья [1] оказалась в числе наиболее читаемых.

Двумерные магнетики создаются путем внедрения магнитных атомов в двумерные материалы. В качестве такового авторы выбрали силицен (silicene) - монослой кремния. Такой выбор сразу привязывает структуры к кремниевой технологии, что уже является их несомненным достоинством. Немного о самом силиcene. Он обладает сотовой (honeycomb) структурой, как и графен, но, в отличие от графена, силицен не плоский, а гофрированный (buckled). Из-за этого он в большей степени напоминает двуслойный графен – оба материала имеют запрещенную зону, ширина которой управляется поперечным электрическим полем. Суть явления заключается в том, что разные подслои гофрированной решетки силицена имеют разную энергию в электрическом поле. В результате изначальный линейный спектр трансформируется в параболический с запрещенной зоной. Мы обращаем на это внимание, поскольку с этим связаны надежды на возможности управления свойствами структур не только магнитным, но и электрическим полем, как это обычно происходит в приборах нанoeлектроники.

Схематическое представление проведенных экспериментов показано на рис. 1. Попав на поверхность атомы металла М, химически связываются с кремнием, образуя двумерную структуру со стехиометрией  $MSi_2$ , где атомы кремния образуют силиценовый слой. В качестве атомов металла М можно использовать такие редкоземельные элементы, как гадолиний или европий. Таким образом, возникает периодическая решетка магнитных атомов. С уменьшением толщины монослоев антиферромагнетизм подавляется возникающим ферромагнитным упорядочением. Результаты экспериментов оправдывают ожидания: выявлена возможность управления намагниченностью малыми магнитными полями, что в будущем позволит уменьшить энергию переключения элементов памяти или логики. Кроме того, показана устойчивость

И далее ...

## СНОВА К ОСНОВАМ

- 2 Трение покоя: стареем, но не забываем

## МУЛЬТИФЕРРОИКИ

- 3 Электрическое “мыло” для магнитных доменов

## ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

- 4 Предложена новая трехмерная модификация углеродного материала

- 5 Сверхтвердые углеродные материалы на основе фуллеренов

- 6 Метановая вместимость фуллеренов

## НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ

- 7 Бактерицидная активность новых наноструктурных покрытий

намагниченности, достаточная для практических целей.

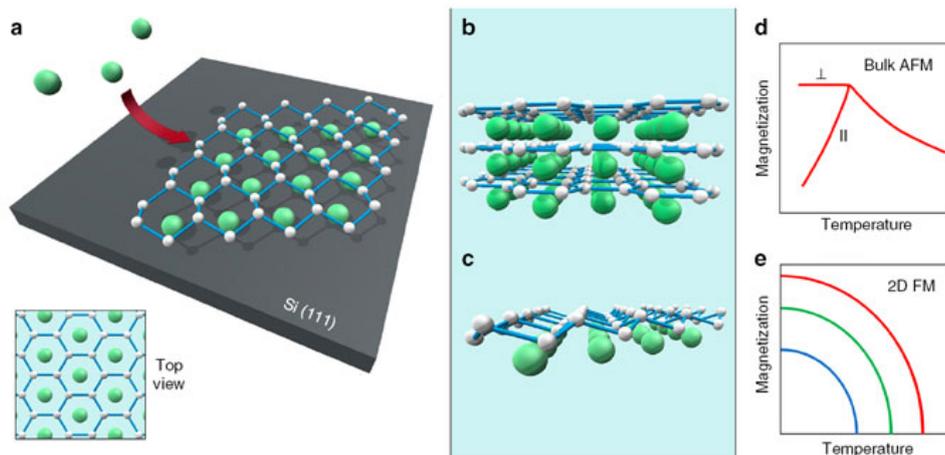


Рис. 1. Схематическое представление экспериментов. Синтез силициновых структур на установке молекулярно-лучевой эпитаксии (МВЕ) на кремниевой подложке с ориентацией Si(111) (a). В результате возникает многослойный (b) или однослойный (c) силицен. В зависимости от числа слоев происходит переход от объемного антиферромагнитного состояния (d) к ферромагнитному (e); температура ферромагнитного перехода имеет характерную зависимость от магнитного поля (e).

Авторы изучили также транспортные свойства структур. Показано, что транспортные свойства, как и магнитные, обладают исключительно сильной зависимостью от числа слоев силицена. Так, обнаружено, что продольное сопротивление ( $\rho_{xx}$ ) уменьшается на 9 порядков величины при сокращении числа слоев. В перспективе возможно создание нанoeлектронных приборов на базе силициновых структур, используя аномальный эффект Холла.

*В.Вьюрков*

*I. A.M. Tokmachev et al., Nature Comm. 9, 1672 (2018).*

## СНОВА К ОСНОВАМ

### Трение покоя: стареем, но не забываем

Трение традиционно признается самой скользкой темой в физике. Коэффициент трения – коэффициент пропорциональности между максимальной силой трения покоя и силой нормальной реакции – зависит от множества факторов, таких как качество обработки поверхности, состав контактирующих веществ, кроме того, он также зависит от времени, в течение которого действует нагрузка. Известен, например, эффект старения, связанный с тем, что при длительном воздействии нагрузки поверхность деформируется, проседает, увеличивается эффективная площадь контакта, и коэффициент трения растет по логарифмическому закону. В недавней статье ученых из Harvard Univ. (США)

[1] был обнаружен еще один необычный эффект, который исследователи назвали эффектом памяти при старении. Была проведена серия опытов с образцами полимера РММА (рис. 1а), в которых измерялась площадь контакта и коэффициент трения покоя. Площадь контакта измерялась оптическим способом (рис. 1б) – на границу раздела образцов падал свет под углом полного внутреннего отражения, и там, где был контакт, свет проходил через образец и попадал на камеру, и в дальнейшем происходила уже математическая обработка сигнала.

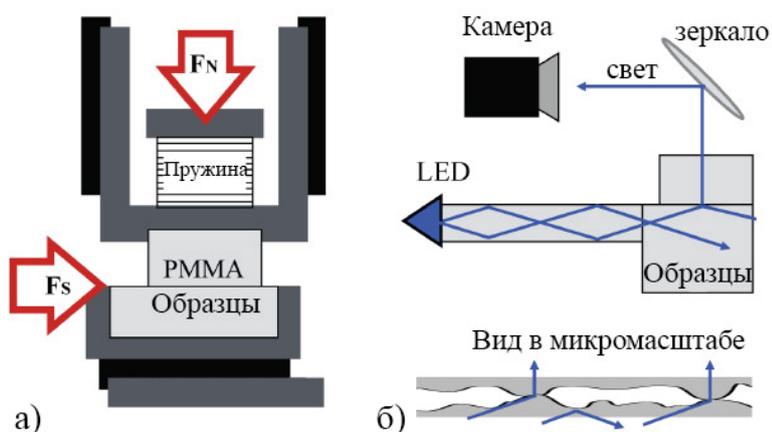


Рис. 1. а - Схема экспериментальной установки; б - методика измерения площади контакта

Вначале вся система нагружалась большой нормальной нагрузкой, затем в определенный момент времени быстро уменьшали силу нагрузки, и система оставалась с новой, уменьшенной нагрузкой.

При постоянной нагрузке наблюдалось логарифмическое увеличение площади контакта в соответствии с уже известным эффектом старения. Когда нагрузка уменьшалась, площадь контакта начинала уменьшаться, и с некоторым запаздыванием доходила до минимума, а затем снова увеличивалась под действием эффекта старения уже с новой нагрузкой. Получается, что система может иметь в разные моменты времени одну и ту же площадь контакта, то есть существует зависимость от предыстории, а значит, и память. Кроме того, время, за которое площадь контакта достигает минимума, зависит от того, сколько времени система провела под большой нагрузкой.

Коэффициент трения измеряли независимо, как отношение силы  $F_S$ , необходимой для сдвига образца, к нормальной нагрузке  $F_N$ . Оказалось, что у него своя динамика (рис. 2) – существуют интервалы времени, в которых площадь контакта уменьшается, а коэффициент трения растет.

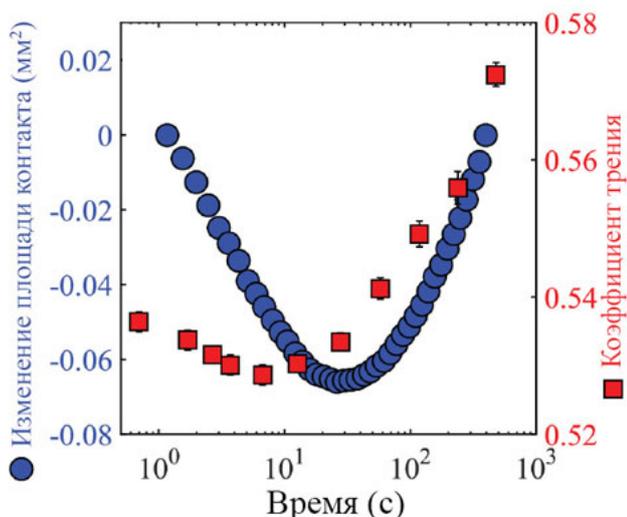


Рис. 2. Пример динамики изменения площади контакта и коэффициента трения

Авторы связывают это с тем, что нагрузка на локальные микронеоднородности поверхности различна, и вполне может случиться так, что, хоть общая площадь контакта уменьшается, но в тех местах, где контакт сохранился, он остается достаточно сильным.

Как мы видим, трение, несмотря на свою долгую историю, может принести нам еще немало сюрпризов.

З.Пятакова

1. S.Dillavo, S.M.Rubinstein, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 224101 (2018).

## МУЛЬТИФЕРРОИКИ

### Электрическое “мыло” для магнитных доменов

Как не единожды могли убедиться читатели ПерсТа, введение сил поверхностного натяжения является универсальным приемом при теоретическом рассмотрении поверхностей и границ раздела, какова бы ни была их природа, обычные ли это мыльные пленки, биологические ли ткани [1] или вовсе линии, разделяющие диалекты на карте [2]. В физике магнитных явлений поверхностное натяжение приписывают доменным стенкам, одним из следствий которого становится наличие энергетического барьера для образования цилиндрических магнитных доменов (ЦМД): слишком малые домены схлопываются подобно микропузырькам в воде. Однако, как показано в совместной экспериментально-теоретической работе ученых физического факультета МГУ и Института общей физики РАН [3], электрическое поле может выступать в роли своего рода “мыла”, способствуя образованию ЦМД.

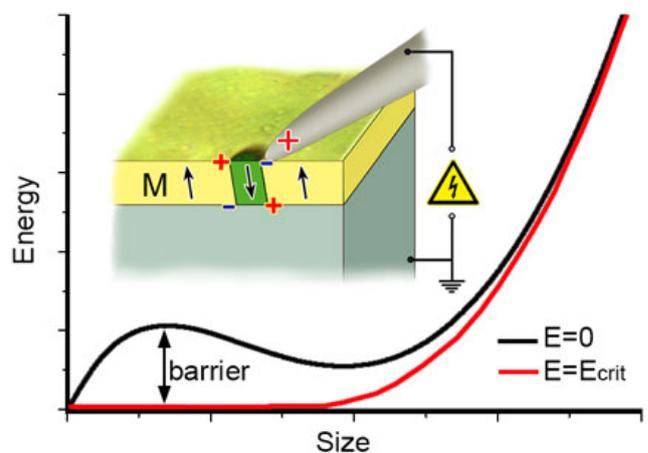


Рис. 1. Механизм электростатического зарождения и расширения цилиндрического магнитного домена (ЦМД) [3]: вид зависимости энергии от его размера в отсутствие электрического поля (черная кривая) и в критическом поле (красная кривая), на вставке показано схематическое изображение эксперимента с электростатическим зарождением ЦМД и его магнитооптическое изображение (верхний слой).

Каким образом электрическое поле может менять поверхностную энергию доменных стенок? Согласно теоретической модели [3], в качестве посредника здесь служит магнитоэлектрический эффект особого типа, связанный с магнитными неоднородностями. Он дает отрицательный вклад в эффективную поверхностную энергию доменной границы. При достаточно больших величинах электрического поля

поверхностная энергия может и вовсе стать отрицательной, что должно приводить к спонтанному зарождению доменных границ [4].

В эксперименте [5], действительно, наблюдается зарождение ЦМД с помощью заостренного электрода (тонкой проволоки или зонда микроскопа атомной силы) в поле около 1 МВ/см, что в 2-3 раза меньше, чем предсказывает теория [4]. Более детальное рассмотрение с учетом неоднородности электрического поля показывает, что совсем необязательно доводить поверхностную энергию до отрицательных значений для того, чтобы снять барьер, препятствующий образованию ЦМД (график на рис.1).

Интересно, что электрическое поле играет роль не только мыла, но и “поддува”: неоднородный магнитоэлектрический эффект порождает связанные электрические заряды на границе (рис. 1, вставка), что приводит к электростатическому притяжению одного края домена и отталкиванию другого.

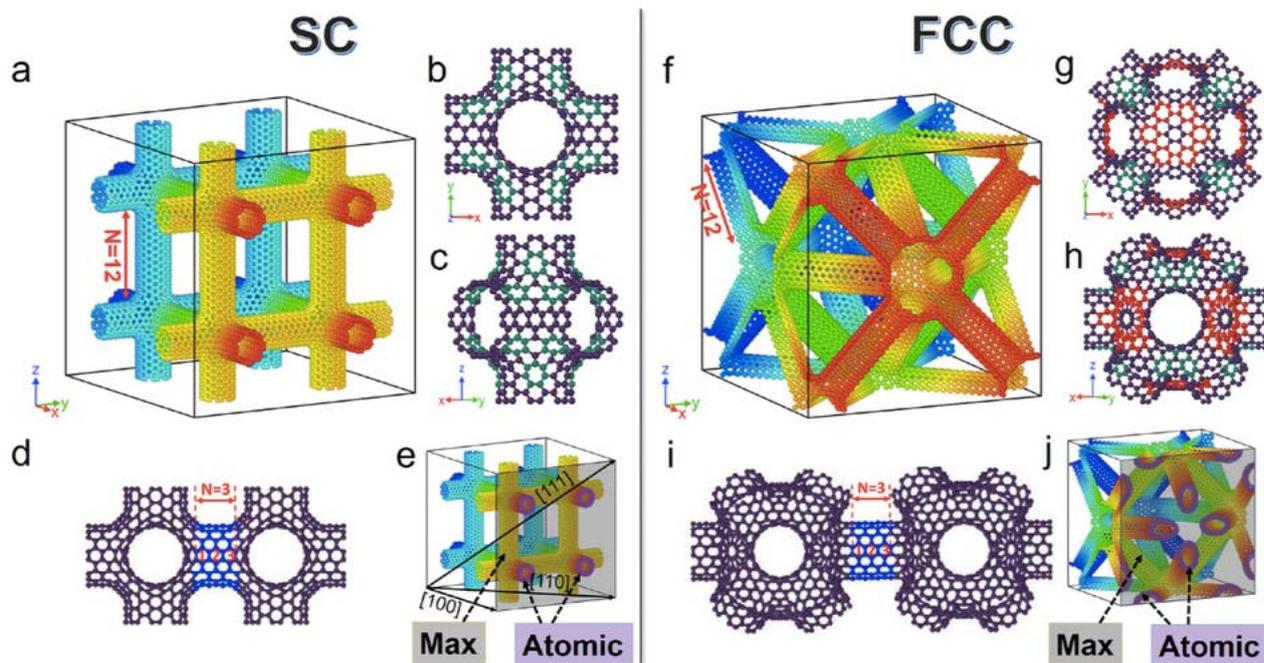
А. Пятаков

1. [ПерсТ 25, вып.3/4 \(2018\).](#)
2. [ПерсТ 24, вып.13/16 \(2017\).](#)
3. D.Kulikova et al., *phys. status solidi (RRL)* **12**, 1800066 (2018).
4. I.Dzyaloshinskii, *Europhys. Lett.* **833**, 67001 (2008).
5. Д.П.Куликова и др., *Письма в ЖЭТФ* **104**, 196 (2016).

## ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

### *Предложена новая трехмерная модификация углеродного материала*

Трехмерные углеродные структуры или сетки с некоторых пор вызывают большой интерес ученых. Несмотря на то, что большинство углеродных структур с новой уникальной архитектурой пока прогнозировалось лишь теоретически, существует также немало экспериментальных исследований, посвященных синтезу таких материалов. Учеными из Peking Univ. (Китай) и McGill Univ. (Канада) [1] предложена очередная модификация трехмерной структуры на основе углеродных нанотрубок, демонстрирующая низкую теплопередачу, а также достаточно высокие значения модулей упругости. Пример такой структуры, изученной методом молекулярной динамики, показан на рисунке. Как показали исследования, подобные структуры могут иметь два типа укладки – простую кубическую (ПК-SC) и гранцентрированную кубическую (ГЦК-FCC), при этом отличие заключается во взаимной ориентации нанотрубок и, неизбежно, ведет к значительному изменению свойств материала.



Изображение новой трехмерной углеродной структуры на основе нанотрубок различной длины и взаимной ориентации. В увеличенном размере показаны узлы, в которых происходит сочленение углеродных нанотрубок.

Одним из важных показателей для материала с ГЦК укладкой является его стойкость к деформациям: обнаружено, что структура выдерживает высокие напряжения, как при растяжении, так и при сжатии. Кроме того, свойствами подобных материалов можно легко управлять, изменяя длину нанотрубок и их взаимное расположение, что открывает широкие перспективы получения структур с заранее заданными свойствами. Так, например, увеличение длины нанотрубок приводит к значительному уменьшению модуля Юнга. Авторы [1] прогнозируют эффективное применение подобного трехмерного материала в качестве сверхлегкого, сверхпрочного теплового изолятора с управляемыми физическими характеристиками.

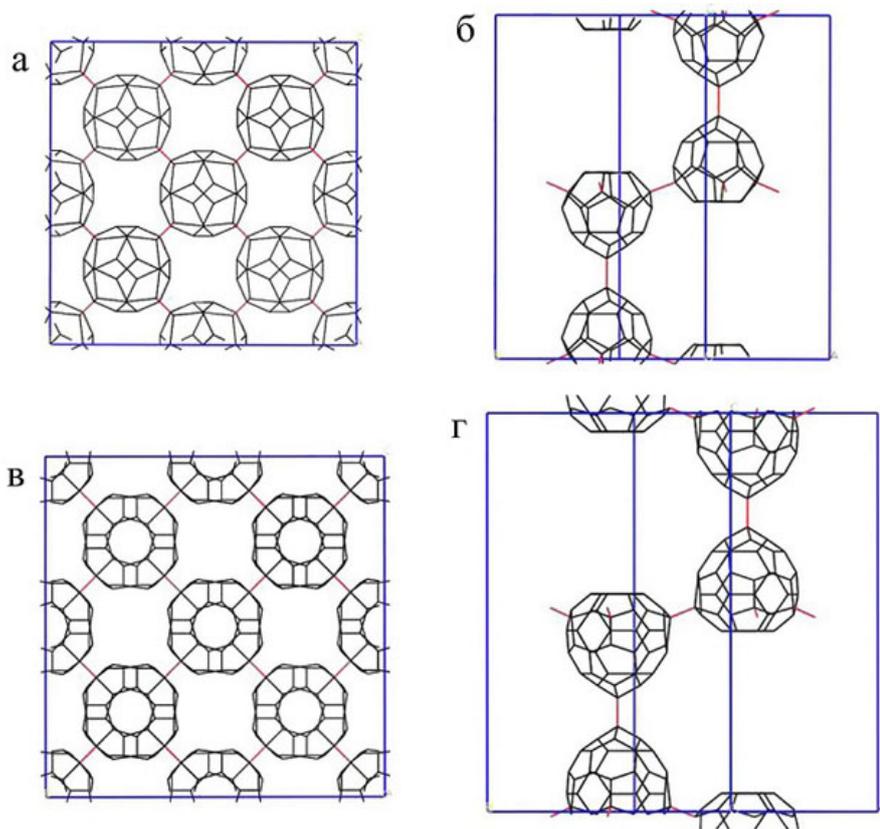
Однако, хотя авторы отмечают успехи исследователей-экспериментаторов в создании узлов углеродных нанотрубок, получение структур с такой сложной архитектурой остается пока перспективной, но нерешенной задачей.

Ю.Баимова

1. C.Zhang et al., *Carbon* **131**, 38 (2018).

### Сверхтвердые углеродные материалы на основе фуллеренов

Хорошо известно, что углерод является элементом, который обладает, наверное, наибольшим числом аллотропных модификаций. Причем они могут кардинально отличаться друг от друга по своим характеристикам. В качестве классического примера можно привести сверхтвердый алмаз и, соответственно, очень мягкий графит. Однако в публикациях периодически появляются сообщения о новых возможных углеродных аллотропах, обладающих теми или иными уникальными свойствами. Так, авторы из Southwest Univ. (Китай) [1] как раз затронули вопрос о получении сверхтвердых материалов на основе хорошо всем известных фуллеренов. Предложенная идея очень проста: в качестве элементарных строительных блоков авторы остановились на не подчиняющихся правилу изолированных пятиугольников бакиболах  $T_d-C_{28}$  и  $T_d-C_{40}$ . Ими они заменили атомы углерода в решетке типа алмаза для построения традиционной кубической алмазоподобной структуры с пространственной группой  $Fd-3m$  и гексагональной алмазоподобной структуры (типа лонсдейлит) с пространственной группой  $R63/mmc$  (см. рис.).



Сверхъячейки алмазоподобных углеродных аллотропов  $T_d-C_{28}$  (а, б) и  $T_d-C_{40}$  (в, г)

Всего исследователи рассмотрели четыре различных ковалентных кристалла, для которых рассчитали механические и электронные свойства с помощью теории функционала плотности в программе VASP. В результате их твердость по Виккерсу составила более 45 ГПа, а вот плотность оказалась не очень высокой, на уровне плотности воды (напомним, что плотность воды составляет всего  $1 \text{ г/см}^3$ , а плотность обычного алмаза около  $3.5 \text{ г/см}^3$ ).

Структурный анализ показал, что полученные аллотропы в своей архитектуре содержат крупные пустоты, поэтому авторы решили дополнительно их отнести к перспективным материалам для хранения газов, например, водорода. Расчет электронных характеристик фуллереновых кристаллов, а именно зонной структуры и плотности электронных состояний, свидетельствует о том, что их можно также причислить к классу прямозонных полупроводников с величиной диэлектрической щели порядка 1.5 и 0.7 эВ для систем, построенных из фуллеренов  $C_{28}$  и  $C_{40}$ , соответственно. На основании полученных в работе данных авторы приходят к выводу, что уникальные механические и электронные свойства этих кристаллов являются следствием комбинирования и особого симметричного расположения  $sp^3/sp^2$ -гибридизованных ковалентных связей. Они также предполагают, что с помощью замены атомов углерода в алмазе на определенные  $T_d-C_n$  фуллерены можно получить желаемую зонную структуру, в частности, необходимую энергетическую щель. Скажем прямо, что предлагаемый способ настройки электронных характеристик не выглядит простым и легко реализуемым. С другой стороны, для некоторых приложений нанoeлектроники сверхтвердые материалы с наперед заданными электронными свойствами могут оказаться весьма полезными.

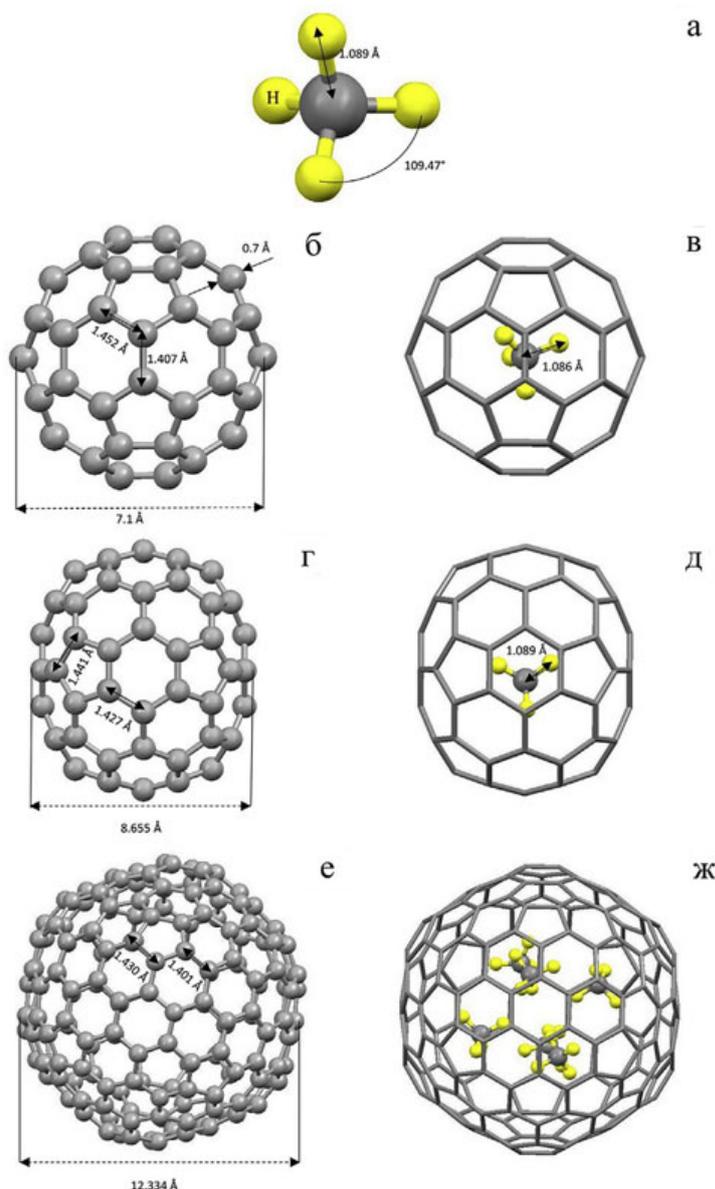
М.Маслов

*I. A.-H.Cao et al., Chem. Phys. Lett. 701, 131 (2018).*

### Метановая вместимость фуллеренов

Ученые из Babol Univ. of Technology и Mazandaran Univ. (Иран) [1] с помощью теории функционала плотности, частично подкрепленной экспериментальным анализом с применением атомно-силовой микроскопии (АСМ), определили электронные и механические свойства углеродных фуллеренов, содержащих внутри молекулы метана, а также оценили их потенциальную метановую вместимость. Свой выбор они остановили на молекулах  $C_{60}$ ,  $C_{84}$  и  $C_{180}$  (см. рис.). Хотя основным инструментарием для геометрической оптимизации и последующего молекулярно-динамического моделирования стал программный пакет SIESTA (уровень теории PBE/DZP), тем не менее, ряд предварительных расчетов авторы выполнили в программах OpenMX, DFTB+ и ORCA. Исследователи отмечают, что молекулярную дина-

ку они проводили в рамках канонического ансамбля NVT (когда неизменно число частиц, объем и температура) с использованием термостата Нозе-Гувера в диапазоне температур от 300 до 1200 К и временным шагом 1 фс. Термодинамическую устойчивость, как и саму возможность образования эндоэдральных комплексов метан-фуллерен, авторы оценивали, исходя из величины энергии связи, которая определялась как разница между энергией полной системы метан-фуллерен и энергиями отдельных ее компонентов (молекул метана и углеродной клетки), отнесенная к общему количеству  $CH_4$  в системе.



Молекулы метана  $CH_4$  (а), фуллеренов  $C_{60}$  (б),  $C_{84}$  (г),  $C_{180}$  (е) и эндоэдральных комплексов  $CH_4@C_{60}$  (в),  $CH_4@C_{84}$  (д) и  $6CH_4@C_{180}$  (ж), предоптимизированные в программе DFTB+

Таким образом, отрицательное значение энергии связи свидетельствовало в пользу формирования эндоэдрального комплекса, а положи-

тельное, напротив, такую возможность отрицало. Согласно полученным данным фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{84}$  способны удержать в себе не более одной молекулы метана, а вот в более крупной клетке  $C_{180}$  могут с комфортом разместиться аж до двенадцати молекул  $CH_4$ . Однако минимальной энергией связи все же обладает комплекс  $6CH_4@C_{180}$ , поэтому авторы считают его образование наиболее предпочтительным. Что касается электронных характеристик эндофуллеренов, то из анализа плотности электронных состояний авторы определили величины энергетических щелей, которые составили 1.10, 0.87 и 0.94 эВ для систем  $CH_4@C_{60}$ ,  $CH_4@C_{84}$  и  $6CH_4@C_{180}$ , соответственно. Кроме того, перенос заряда между фуллереновой оболочкой и молекулами метана для систем  $CH_4@C_{60}$ ,  $CH_4@C_{84}$  и  $6CH_4@C_{180}$  составил 0.132e, 0.11e и 0.073e, соответственно. Во всех случаях перенос осуществлялся от фуллерена на метан. Авторы также отмечают, что модуль Юнга эндоэдральных комплексов меньше, чем у чистых фуллеренов, что дополнительно подтверждается и АСМ-анализом. К слову, компьютерное моделирование кинетической устойчивости эндоэдральных фуллеренов с помощью молекулярной динамики подтверждает их высокую термическую стабильность как минимум в течение 2000 фс при температурах вплоть до 1200 К. При этом их геометрические характеристики, такие как длины связей, меняются незначительно, и структура фуллереновой клетки практически не искажается, хотя модуль Юнга при повышении температуры существенно уменьшается. В конечном итоге, получается, что крупные фуллерены вполне подходят на роль контейнеров для метана и аналогичных молекул, однако требуется дальнейшее развитие методов “молекулярной хирургии”, как для простого размещения энергоносителей внутри фуллеренов, так и для эффективной и своевременной их эмиссии.

*М. Маслов*

*1. R.Mohajeri et al., Mater. Chem. Phys. 211, 192 (2018).*

## НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ

### **Бактерицидная активность новых наноструктурных покрытий**

Одним из важных способов борьбы с распространением инфекций является обеспечение противомикробных свойств различных поверхностей, и желательнее без применения химических средств. Большую помощь в этом оказало

*ПерсТ, 2018, том 25, выпуск 11/12*

изучение насекомых. Ученые обнаружили, что на крыльях стрекоз и цикад бактерии гибнут, и предположили, что причиной этого является специфическая наноструктура поверхности крыла. Действительно, оказалось, что синтетический материал “чёрный кремний” с похожей наноструктурой (длинные острые наностолбики) так же эффективно, как крылья стрекозы, уничтожает бактерии и даже споры с плотными оболочками (*подробнее см. ПерсТ [1]*). Гибель бактерий происходит вследствие механического повреждения клеточных мембран. Эти исследования открыли дорогу разработке различных антибактериальных покрытий. Так, при использовании имплантатов важно, чтобы на их поверхность из крови не попали бактерии, которые могут в дальнейшем образовать биопленку, препятствующую вживлению. Ученые из Chalmers Univ. of Technology (Швеция) показали, что методом PECVD на поверхности  $SiO_2$  и Au подложек можно вырастить вертикальный слой графеновых чешуек высотой 60-100 нм, который уничтожает все прикрепившиеся бактерии, но безопасен для клеток человека (рис. 1) [2]. Присутствия активных форм кислорода исследователи не обнаружили. Таким образом, и в этом случае происходит механическое разрушение бактерий. В планах авторов [2] нанесение покрытий на поверхность имплантата и испытания на животных.

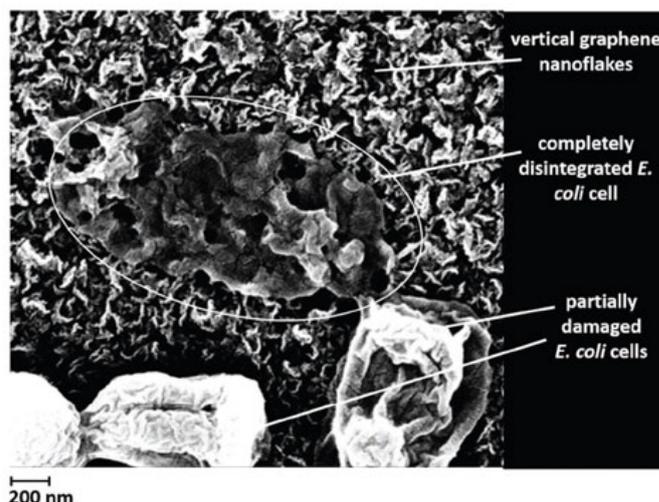


Рис. 1. Механическое повреждение бактерий вертикально ориентированными чешуйками графена. В центре – полностью уничтоженная клетка бактерии *E. coli*.

Такие покрытия имеют один недостаток – гибнут только бактерии, которые прикрепилась к поверхности. Ученые из Inst. of Bioengineering and Nanotechnology (Сингапур) [3] сумели преодолеть это препятствие. Используя метод центрифугирования, они вырастили наностолбики

оксида цинка, антибактериальные свойства которого хорошо известны, на подложках из стекла, керамики, титана и цинка (рис. 2). К своему удивлению, авторы исследований обнаружили, что бактерицидная активность полученных наноструктурных поверхностей зависит от подложки. При использовании цинковой фольги она была на несколько порядков выше.

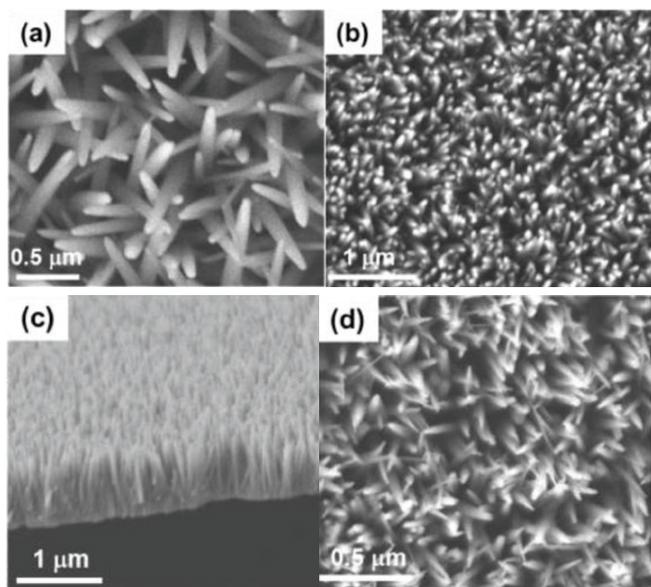


Рис. 2. SEM изображения наностолбиков ZnO на подложках из стекла (а), титана (б, с) и цинковой фольги (д).

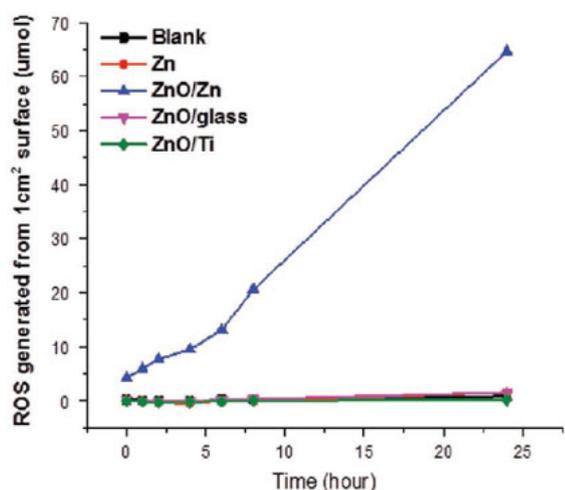


Рис. 3. Образование активных форм кислорода для разных подложек, покрытых наностолбиками ZnO, а также для цинковой фольги без покрытия.

Эксперименты показали, что 96% различных бактерий, которые прикрепились к поверхности подложки любого типа, были уничтожены. Наностолбики разорвали их клеточные стенки. Однако в случае цинковой подложки погибли и те бактерии, которые не имели непосредственного контакта с поверхностью, и, соответственно, не были механически повреждены. Детальные исследования показали, что в системе ZnO/Zn происходит образование активной формы кислорода (супероксида-аниона) (рис. 3).

Таким образом, сверхвысокая бактерицидная активность системы из наностолбиков ZnO на цинковой фольге обусловлена двойным действием – как механическим повреждением клеток, так и воздействием супероксида-аниона кислорода на бактерии, не имеющие непосредственного контакта с наностолбиками. Дополнительные эксперименты показали, что эта система работает в воде (как с поверхностно-активными веществами, так и без них), эффективно уничтожая присутствующие там бактерии *E. coli* (рис. 4).

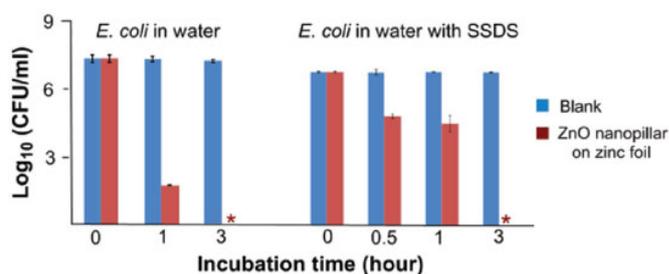


Рис. 4. Уничтожение бактерий в воде с помощью системы ZnO/цинковая фольга. В результате трехчасовой инкубации колонии бактерий исчезают.

Новый материал может найти различные практические применения, в том числе для дезинфекции воды.

О.Алексеева

1. *ПерсТ* **21**, вып. 1/2, с.7 (2014).
2. S.Pandit et al., *Adv. Mater. Interfaces* **5**, 1701331 (2018).
3. G.Yi et al., *Small* **14**, 20170315 (2018).

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, Ю.Баимова, В.Вьюрков, М.Маслов, А.Пятаков, З.Пятакова

Выпускающий редактор: И.Фурлетова

Адрес редакции: 119296 Москва, Ленинский проспект, 64<sup>а</sup>