

ISSN: 2782-5515

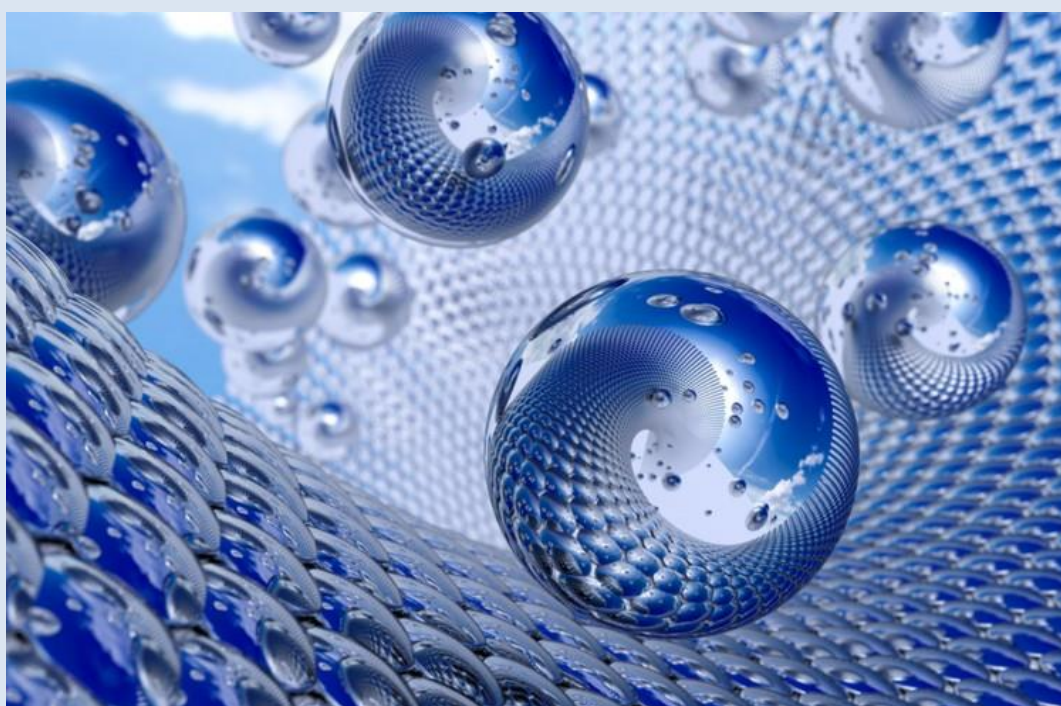


# Перст

Информационный бюллетень  
перспективные технологии  
наноструктуры сверхпроводники фуллерены

Том 29, выпуск 3

март 2022 г.



<https://infuture.ru/>

Черноголовка

В этом выпуске:

## ФОТОНИКА

### *Одна волна хорошо, а две лучше: совершенствование оптического пинцета для управления наночастицами*

Метод оптического пинцета – захват частиц с помощью поля световой волны – в настоящее время широко применяется для управления самыми различными нанообъектами, от магнитных частиц до биологических клеток. Однако при использовании методики оптического пинцета возникают проблемы с адгезией, прилипанием наночастиц к поверхности материала. Чтобы решить эту проблему, используют поверхностно-активные вещества, но это не всегда удобно для технологических процессов. Для некоторых металлических частиц существует устойчивое положение равновесия в поле оптической волны на контролируемом расстоянии от поверхности, однако для диэлектрических наночастиц проблема контроля расстояния от поверхности и борьбы с адгезией до сих пор не решена.

В недавней работе, опубликованной в журнале “Письма в ЖЭТФ” [1] российские учёные предложили использовать два источника света с различающимися длинами волн. Оптическое поле, удерживающее частицу, создается за счет поверхностной электромагнитной волны, распространяющейся в волноводе, который расположен на поверхности одномерного фотонного кристалла (рис 1а). Две оптические моды имеют различную длину затухания, и за счет этого может создаваться эффективный потенциал, стабилизирующий частицу (рис.1б).

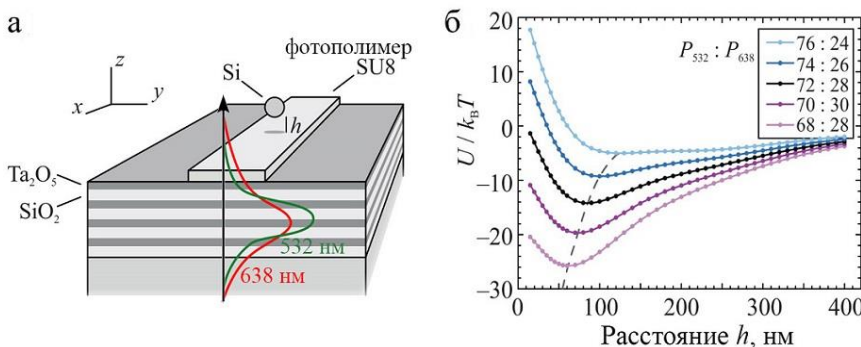


Рис. 1. а – Исследуемая система: фотонный кристалл, волновод, наночастица (диаметр частицы 130 нм, толщины слоев оксида кремния – 220 нм, оксида тантала – 155 нм, толщина волновода – 200 нм; система освещается двумя лазерами с длинами волн 532 и 638 нм, схематически изображена разная длина затухания); б – зависимость потенциальной энергии наночастицы в поле оптической волны от расстояния до поверхности при различных соотношениях мощностей источников (суммарная мощность фиксирована и равна 100 мВт).

И далее ...

## НАНОТЕХНОЛОГИИ

- 3 Эффективные электрокатализаторы из кровяной муки и нановолокон “морской” целлюлозы

## ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

- 4 Сдвиг точки Дирака в замещенных топологических изоляторах или уровень Ферми в “песочных часах”

## ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

- 6 Фуллерен спешит на помощь
- ## СВЕРХПРОВОДНИКИ
- 7 Новый экспериментальный подход к управлению характеристиками джозефсоновских переходов

Его форма чем-то напоминает потенциал Леннарда-Джонса, что не случайно, поскольку равновесие частицы также основано на балансе сил притяжения и отталкивания, создаваемых красным и зеленым излучениями.

Действительно, магнитодипольный резонанс частицы соответствует частоте, лежащей между частотами двух лазеров, в результате для света длиной волны 532 нм (частота выше резонансной) имеет место отталкивание частицы от поверхности, а для красного света 638 нм – притяжение к поверхности. Зеленая компонента света концентрируется ближе к поверхности волновода, поэтому при приближении к нему будет преобладать отталкивание. При удалении частицы от поверхности волновода будет преобладать действие красного света, ответственного за силы притяжения.

Меняя соотношение мощностей красного и зеленого света, можно добиться создания потенциальной ямы с нужным положением минимума. Чем меньше относительная интенсивность красного света, тем дальше от поверхности будет положение равновесия (рис. 1б). Здесь еще важно учесть глубину потенциальной ямы для достижения стабильного управления, и из этого критерия рассчитывается диапазон расстояний, на которых может находиться частица. Таким образом, использование двух лазеров позволяет решить проблему оптического управления наночастицами.

*З. Пятакова*

*И. Д.А.Шилкин, А.А.Федянин, Письма в ЖЭТФ 115, 157 (2022).*

## **НАНОТЕХНОЛОГИИ**

### ***Эффективные электрокатализаторы из кровяной муки и нановолокон “морской” целлюлозы***

Японские учёные синтезировали из возобновляемой биомассы бифункциональные катализаторы, необходимые для работы топливных элементов с твердополимерным электролитом, металл-воздушных аккумуляторов и электролизеров [1].

Важными реакциями, происходящими в этих электрохимических устройствах, являются реакция восстановления кислорода (ORR) и реакция образования кислорода (OER). Для повышения их эффективности требуются электрокатализаторы, в качестве которых в основном используют Pt, Pd, Ir, Ru. Понятно, что это заметно повышает стоимость устройств. Во всем ми-

ре ведутся исследования, направленные на поиск катализаторов, не содержащих драгоценных металлов. Один из перспективных вариантов – так называемые углеродные сплавы (СА), в которых атомы металла, окруженные 4 атомами азота пиридинового типа (главным образом FeN<sub>4</sub>), внедрены в графитовую структуру. К сожалению, синтез таких материалов сложный, многостадийный, приводящий к значительной эмиссии CO<sub>2</sub>. Как показали некоторые исследования, ресурсом FeN<sub>4</sub> может служить кровяная мука, или сушёная кровь, получаемая из отходов мясной промышленности. В ней содержатся железо, азот и фосфор (тоже полезная добавка для катализаторов). Авторы [1] использовали сушёную кровь свиней (BM), темно-бурый порошок (рис. 1б). Вторым компонентом – нановолокна целлюлозы (CNF) шириной 28.9 нм и длиной несколько мкм (рис. 1а). Традиционно такие нановолокна получают из древесины, однако японские исследователи предложили другой интересный вариант – оболочки асцидий. Эти морские животные встречаются во всех морях и океанах, заселяя в основном каменистое дно. В Японии их также разводят на подводных плантациях. Некоторые виды не только съедобны, но являются деликатесом. Асцидии, как и растения, способны синтезировать целлюлозу. Более того, CNF, полученные из их оболочек, обладают большей кристалличностью, чем целлюлозные нановолокна из древесины. Карбонизация таких нановолокон приводит к образованию углеродных материалов преимущественно с графитовой структурой и, соответственно, высокой электронной проводимостью. Из оболочек асцидий можно получать десятки тонн CNF в год. Сушёная кровь также доступна в огромных количествах. Лишь небольшая ее часть используется в кормах или удобрениях, а остальное уходит в сточные воды и загрязняет реки и озера.

Синтез катализаторов провели путем пиролиза смесей CNF и BM в разных соотношениях при 700, 800 и 900°C в вакууме (рис. 1с). Полученный углеродный материал имел вид порошка, состоящего из тонкой волокнистой сетки, в которую превратились нановолокна, и спеченных частиц, образовавшихся из сушёной крови.

Эффективные электрокатализаторы для реакций ORR/OER были синтезированы при температуре пиролиза 900°C.

Данные TEM-EDX и XPS указывают, что при этом происходит формирование углеродного материала с внедренными атомами азота

пиридинового типа, атомами фосфора и  $FeN_4$  структурами.

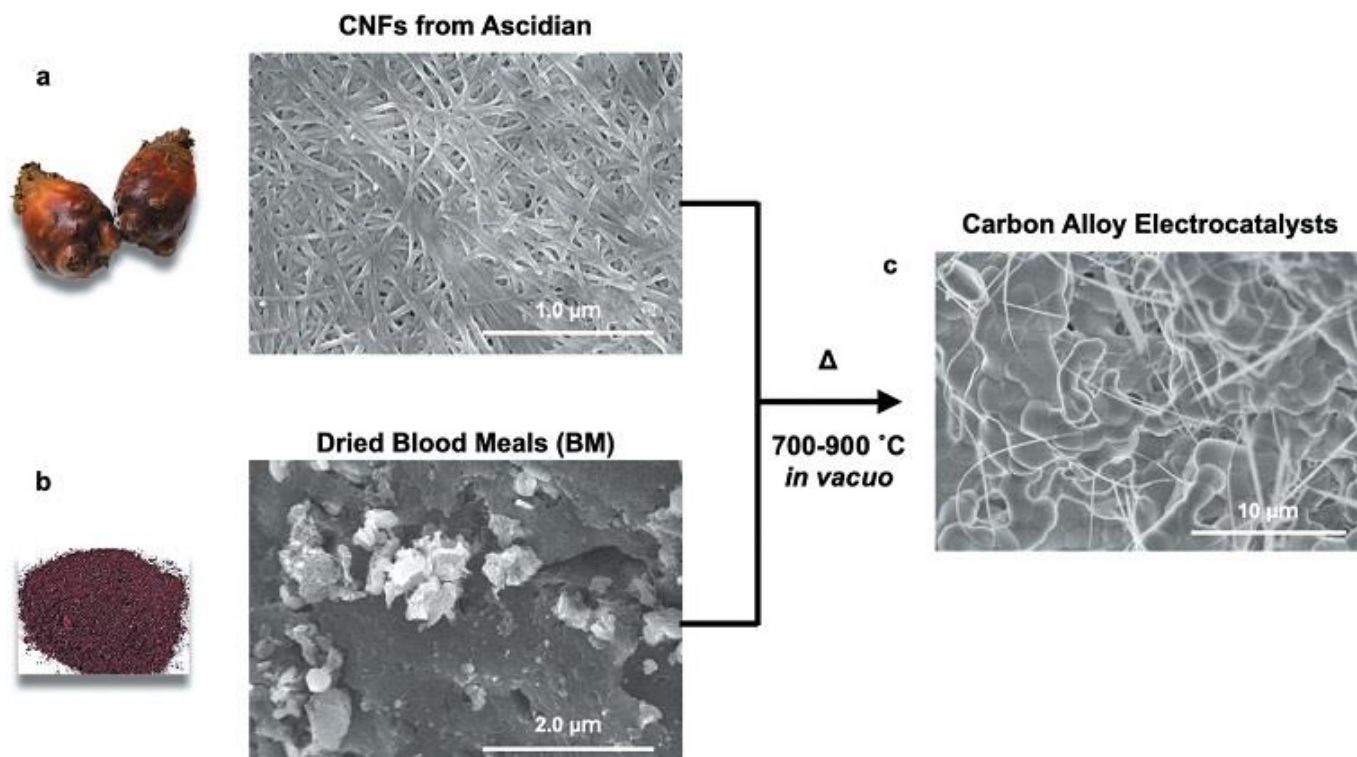


Рис. 1. SEM изображения CNF, полученных из асцидий (а), BM, сушеной крови свиней (б) и электрокатализаторов – углеродных сплавов СА, синтезированных путем пиролиза (с).

Высокая степень графитизации обеспечивает нужную электронную проводимость. Самую высокую электрохимическую активность показали катализаторы, полученные при соотношении  $CNF/BM = 1/10$ . Она сравнима с активностью катализаторов на основе платины, при этом авторы [1] использовали не синтетические материалы, а полностью ресурсы биомассы, оболочки асцидий и кровяную муку. Влияние на окружающую среду минимальное.

О. Алексеева

1. H.Yabu et al., *Sci.Technol. Adv. Mater.* **23**, 31 (2022).

## ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

### Сдвиг точки Дирака в замещенных топологических изоляторах или уровень Ферми в “песочных часах”

Топологические изоляторы – материалы, в которых поверхностные электронные состояния образуют конусы Дирака – линейные дисперсионные зависимости, внешне напоминающие песочные часы. Наиболее интересной ситуацией является состояние, при котором уровень Ферми проходит через “горловину” этих “песочных часов” – точку Дирака. В этом слу-

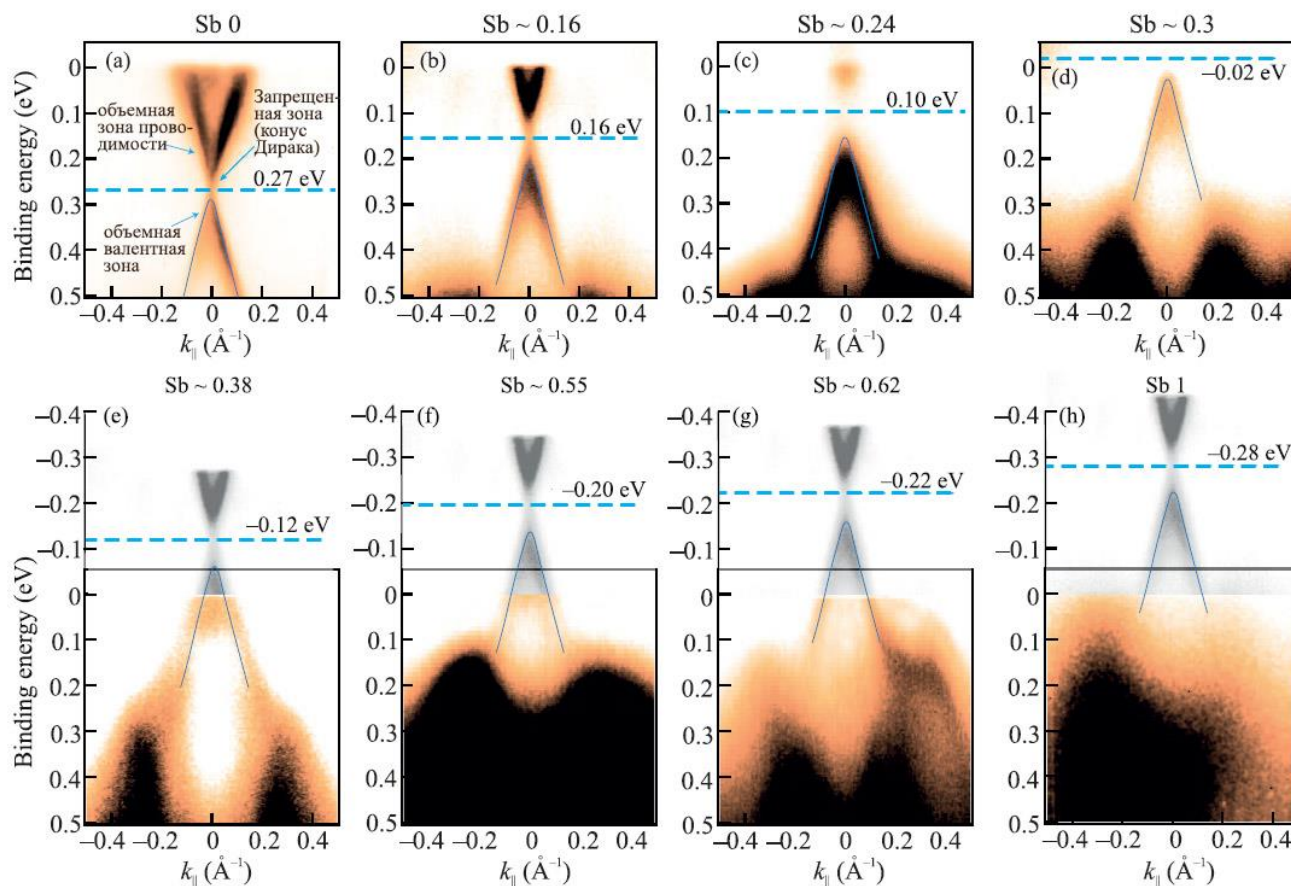
чае кристалл нельзя отнести ни к изоляторам (поскольку нет запрещенной зоны), ни к металлам (поскольку в точке Дирака плотность состояний обращается в ноль). Если же такой материал проявляет еще и магнитные свойства, то возникает целый букет физических эффектов: квантовый аномальный эффект Холла, состояние аксионного изолятора, топологическое сверхпроводящее состояние и т.п.

Однако придание топологическому изолятору магнитных свойств, часто сводящееся к простому легированию магнитными примесями, приводит к обычным в таких случаях проблемам, связанных с внесением дефектов – снижением качества образца и уменьшению подвижности электронов. В этой связи топологический изолятор  $MnVi_2Te_4$  с собственными магнитными свойствами, открытый меньше трех лет назад [1], представляет настоящий подарок для исследователей.

Возможности управления относительным положением точки Дирака и уровнем Ферми в этом материале убедительно продемонстрированы в недавней статье [2] от коллектива авторов, включающего исследователей из Санкт-Петербургского государственного университе-

та и МИСиС (авторов первого сообщения о топологических свойствах  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  [1]), а также их коллег из Новосибирского государственного университета, Кемеровского государственного университета и академических институтов Сибирского отделения РАН. Путем замещения висмута в соединении  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  атомами сурь-

мы им удалось превратить материал с электронной проводимостью в полуметалл Вейля, а затем и в среду с дырочной проводимостью. Соответствующие электронные состояния при различных концентрациях сурьмы, полученные методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением, представлены на рисунке.



Энергетический сдвиг точки Дирака (ее уровень энергии показан голубой штриховой линией) относительно уровня Ферми (ноль по шкале энергий) при замещении висмута сурьмой в  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ : а – дисперсионные зависимости в чистом составе (можно видеть конус Дирака, соответствующий топологическим поверхностным состояниям); б-г – замещенные составы с относительной долей сурьмы  $\text{Sb}=0.16\div 1$ .

Заполнение уровней электронами показано песочным цветом [2]. По мере замещения висмута сурьмой наблюдается энергетический сдвиг валентной зоны в направлении уровня Ферми, при этом также сдвигается и зона проводимости, так что электронная структура остается “жесткой”, т.е. “песочные часы” не меняют формы. При полном замещении уровень Ферми лежит уже в валентной зоне на несколько десятых электронвольт ниже точки Дирака (рис., правый нижний угол). Если, напротив, уменьшать концентрацию сурьмы, то уровень Ферми, поднимается и при 30%-ном замещении висмута сурьмой оказывается в “горловине песочных часов” – точке Дирака (рис., правый верхний угол). Это состояние и соответствует полуметаллу Вейля.

Особо стоит отметить, что во всем диапазоне, от нуля до стопроцентного замещения, соединение остается топологическим изолятором. Магнитные свойства его также стабильны, поскольку концентрация марганца при замещении заметно не меняется.

А. Пятаков

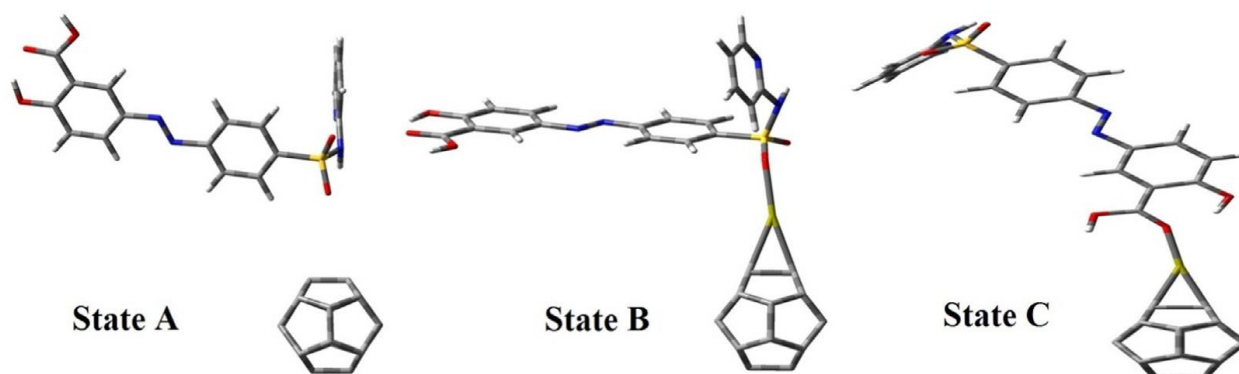
1. M. Otrokov et al., *Nature* **576**, 416 (2019).
2. Д.А. Глазкова и др., *Письма в ЖЭТФ* **115**, 315 (2022).

## ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

### Фуллерен спешит на помощь

В современном мире наноматериалы, в частности полиморфы углерода, нашли применение в медицине – это диагностика болезней, адресная доставка лекарственных средств и многое другое. С тех пор, как фуллерен  $C_{60}$  стал активно использоваться для транспортировки лекарств, например, ибупрофена, исследователи обратили внимание на малые фуллерены, такие как  $C_{20}$ . Их уже сравнительно успешно получают в достаточных количествах, и они обладают неплохими перспективами для медицинских приложений, в том числе, для той же доставки активных веществ. Более того, модификация фуллерена атомами других элементов приводит к еще более ощутимым результатам. Например, добавление атомов металла часто приводит к значительному улучшению их транспортных свойств. В работе [1] большая группа исследователей из Китая, Индии, Малайзии, Ирана и Саудовской Аравии проанализировала взаимодействие сульфасалазина (SSZ), куркумина (CUR) и напроксена (NPX) с  $C_{20}$ , как незаме-

щенным, так и допированным кальцием, в том числе в водной среде. Сульфасалазин является одним из наиболее эффективных средств для лечения ревматоидного артрита, а также таких заболеваний как болезнь Крона и язвенный колит. Напроксен относится к классу противовоспалительных препаратов, как и куркумин. Исследование авторы проводили с помощью теории функционала плотности на уровне теории SAM-B3LYP/6-31G(d,p). Они детально рассмотрели процессы адсорбции лекарственных препаратов на поверхности фуллереновой клетки, а также определили ряд важных квантово-механических дескрипторов, таких как химический потенциал, химическую жесткость и мягкость, индекс электрофильности и многое другое. Исследователи выяснили, что допирование фуллереновой клетки кальцием существенно изменяет адсорбционные свойства комплекса. Так, взаимодействие сульфасалазина с атомом Ca на поверхности фуллерена оказывается более сильным, чем с фуллереновым каркасом непосредственно (см. рис.), а итоговая структура – более устойчивой.



Атомные конфигурации комплексов SSZ/ $C_{20}$  (State A) и SSZ/Ca- $C_{20}$  (State B и State C)

При этом расчеты показывают, что комплекс CUR/Ca- $C_{20}$  обладает большей энергией связи, чем SSZ/Ca- $C_{20}$  и NPX/Ca- $C_{20}$ . Кроме того, если адсорбция лекарства на незамещенном фуллере не изменяет существенно его структуру и электронные характеристики, то присутствие кальция в корне меняет ситуацию. Например, НОМО-LUMO щель молекулярного комплекса, допированного кальцием, изменяется существенно и зависит от узла адсорбции. Авторы особо подчеркивают, что фармакологические свойства комплексов на основе  $C_{20}$  демонстрируют высокую желудочно-кишечную адсорбцию, являются нетоксичными и неканцерогенными. Проведенный анализ подтверждает, что

фуллерен  $C_{20}$ , декорированный кальцием, является не только перспективным материалом для адресной транспортировки сульфасалазина, напроксена и куркумина, но и способен снизить риски сердечно-сосудистых заболеваний у пациентов с ревматоидным артритом.

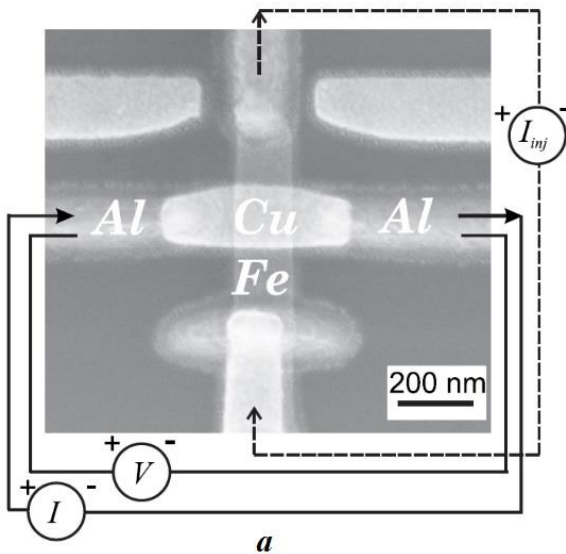
*М. Маслов*

*I. Q. Wang et al., J. Mol. Liq. 350, 118564 (2022).*

## СВЕРХПРОВОДНИКИ

### Новый экспериментальный подход к управлению характеристиками джозефсоновских переходов

Ученые ИФТТ РАН совместно с немецкими коллегами исследовали влияние инъекции спин-поляризованного тока на мезоскопические джозефсоновские крестообразные структуры сверхпроводник – нормальный металл/ферромагнетик – сверхпроводник ( $S-N/F-S = Al-Cu/Fe-Al$ ) (рис. 1а) [1]. В результате было показано воздействие квазичастичной и спиновой инъекции из ферромагнетика F в джозефсоновский N/F-барьер субмикронной S-N/F-S структуры на критический ток, инверсию разности фаз, появление нелокаль-



ных эффектов. Ранее авторы [1] в S-N/F-S структурах в отсутствие квазичастичной инъекции наблюдали спиновое расщепление сверхпроводящей энергетической щели и наведенной в N-барьере минищели [2], связанное с диффузией спинов из F в N слой в N/F барьере. При исследовании джозефсоновского эффекта в крестообразных переходах S-N/F-S, находящихся в неравновесном состоянии за счет включения тока инъекции поперек джозефсоновской слабой связи, было обнаружено, что изменение сверхпроводящего критического тока при увеличении тока инъекции имеет немонотонный характер с двумя ярко выраженными провалами, которые предположительно связаны с двойным “0- $\pi$ -0 переходом” (рис. 1б).

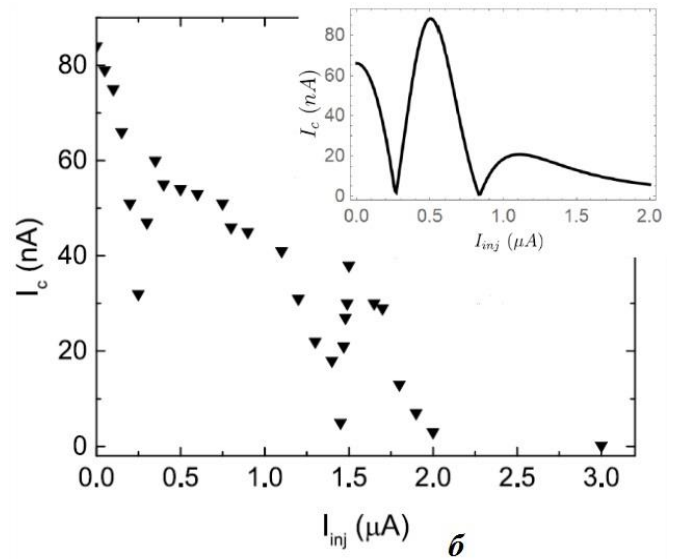


Рис. 1. а – Микрофотография джозефсоновской S-N/F-S структуры Al-Cu/Fe-Al с ферромагнитным (Fe) подслоем – инжектором спин-поляризованных квазичастиц; б – экспериментальная зависимость джозефсоновского критического тока  $I_c$  структуры Al-Cu/Fe-Al от тока инъекции  $I_{inj}$  с двумя (0- $\pi$ -0) переходами с инверсией разности сверхпроводящей фазы (на вставке – результаты теоретической модели).

Такой двойной переход обеспечивается двукратным изменением на  $\pi$  разности сверхпроводящих фаз, определяющих когерентный транспорт в реализованной череде “андрееских” состояний (зон), переносящих сверхпроводящий ток через джозефсоновский барьер. Контакт нормального металла с ферромагнетиком в N/F барьере приводит к появлению двух точек пересечения нуля в плотности состояний, переносящих сверхпроводящий ток, что вызвано зеемановским расщеплением сверхпроводящих корреляций в N/F барьере.

Для описания наблюдаемого эффекта была разработана теоретическая модель с учетом сверхпроводящей токнесущей плотности со-

стояний и электронной функции распределения в S-N/F-S переходах в присутствии эффектов близости нормального барьера с ферромагнетиком и сверхпроводником, а также спиновой диффузии и неравновесной квазичастичной инъекции. Установлено, что в исследованном случае, неравновесное состояние обеспечивается энергетическим режимом с небольшим количеством спин-энергетической неравновесной моды. Анализ экспериментальных результатов показал качественное согласие с модельными расчетами.

Таким образом, впервые удалось реализовать экспериментальный подход, позволивший наблюдать двойной переход с инверсией разности сверхпроводящих фаз на джозефсонов-

ской структуре, возникающий за счет спиновой диффузии из F-подслоя в N-барьер и неравновесного электронного распределения, вызванного квазичастичной инжекцией. Авторы показали, что зеемановское расщепление из-за N/F близости в джозефсоновском барьере обеспечило возникновение двух узлов чередующихся знакопеременных участков сверхпроводящей токнесущей плотности состояний, что практически невозможно было реализовать в исследованных ранее простых структурах сверхпроводник–нормальный металл–сверхпроводник без слоев ферромагнетика.

Полученные результаты открывают перспективы для разработки новых джозефсоновских структур с особенностями переноса сверхпроводящих токов, и представляют интерес для создания новых элементов цифровой и квантовой сверхпроводящей электроники.

*О. Камынина*

1. T.E.Golikova et al., *Supercond. Sci. Tech.* **34**, 095001 (2021).

2. T.E.Golikova et al., *Phys. Rev. B* **86**, 064416 (2012).

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

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, О. Камынина, М. Маслов, А. Пятаков, З. Пятакова

Выпускающий редактор: И. Фурлетова

Адрес редакции: 119296 Москва, Ленинский проспект, 64