Информационный бюллетень



Перспективные технологии наноструктуры сверхпроводники фуллерены

http://perst.issp.ras.ru

Том 25, выпуск 3/4

В этом выпуске:

наноструктуры, нанотехнологии

Уроки природы. Паучки вдохновляют на создание миниатюрной суперрадужной оптики

Исследование биофотонных наноструктур не только помогает понять, как возникает разнообразная окраска бабочек, пауков, птиц и других живых организмов, но также вдохновляет на создание новых приборов и материалов, о чём не раз рассказывал ПерсТ. Так, на основе данных о наноструктурах крыльев бабочек синтезированы сверкающие полимерные пленки, сочетающие свойства фотонного кристалла и супергидрофобность, разработан метод создания гироидных фотонных наноструктур с регулируемыми оптическими свойствами и др. [1]. Результаты изучения ярко-синих пауков (одинаковая окраска которых обусловлена разными наноструктурами) полезны для улучшения экранов телефонов, телевизоров и других устройств [2]. Источник вдохновения междисциплинарной команды исследователей из США, Австралии, Нидерландов [3] миниатюрные австралийские пауки-павлины Maratus robinsoni и M. chrysomelas. Эти паучки (размером не более 5 мм) знамениты своими радужными брюшками*, которые меняют цвет при малейшем движении (рис.1).



Рис.1. Взрослый самец Maratus robinsoni.

- а Радужное брюшко паука-павлина.
- *b* Паучок (2,5 мм) на ногте пальца.

с - увеличенное изображение брюшка, но под другим углом наблюдения. При этом цвета изменились с голубого на красный (красные стрелки) и с фиолетового на жёлто-зелёный (синие стрелки). Шкала 200 мкм. февраль 2018 г.

И далее ...

ГРАФЕН

4 Изгиб укрытого никелем графена

СНОВА К ОСНОВАМ

5 Мягкое не значит бесформенное: поверхностное натяжение в биологических тканях

ФОТОНИКА

5 Топологические изоляторы на страже: нет рассеянию света на границах!

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

7 Термическая устойчивость полипризманов

торжество

8 Институту физики твердого тела РАН – 55 лет!

Для привлечения партнёрш эти паучки поднимают и расправляют свои радужные "хвосты" действительно как павлины, (рис. 2 и <u>https://youtube/eGS4JdewROU</u> – обязательно посмотрите, невозможно оторваться от этого фильма, созданного австралийским учёным J. Otto, одним из авторов работы [3]). Видимо, как и другие пауки из семейства пауковскакунов, *Maratus robinsoni* и *M. chrysomelas* обладают острым зрением и отлично различают цвета и оттенки (во всяком случае, паучихи должны уметь это делать, чтобы оценить радугу). Исследователи предположили, что уникальная "радужность" паучков обусловлена структурированными брюшными чешуйками, которые работают как трёхмерная (3D) отражательная дифракционная решётка. На рис. 3с и 3d эти чешуйки показаны белыми стрелками. Чёрными стрелками показаны чешуйки, относящиеся к чёрным участкам брюшка. Эти чешуйки ориентированы случайным образом и похожи на щёточки.



Рис. 2. *М. robinsoni* (a) и *М. chrysomelas* (b) в брачном танце поднимают и расправляют радужные брюшки (показаны стрелками), чтобы привлечь паучиху.



Рис. 3. Оптические и электронные микроизображения *M. robinsoni* (вверху) и *M. chrysomelas* (внизу): **a**, **b** - оптические изображения, на которых показаны радужные и чёрные чешуйки; **c**, **d** - SEM изображения. Белыми стрелками в центре показаны радужные чешуйки, а чёрными стрелками показаны бархатистые чёрные чешуйки по бокам (видны хвостики отделённых чешуек и лунки, где они были присоединены (тонкие белые стрелки и кружки, соответственно)); **e-h** - увеличенные SEM изображения радужных чешуек; **i**, **j** - TEM изображения поперечного сечения радужных чешуек.

Шкала **a, b** - 200 мкм, **c, d** - 20 мкм, **e-j** - 5 мкм.

На ТЕМ изображениях поперечного сечения видно, что радужные чешуйки имеют аэродинамический профиль, или профиль крыла. Поверхность микрочешуек покрыта бинарной дифракционной нанорешёткой с периодом 500800 нм и глубиной рельефа ~ 500 нм или больше. Эта уникальная конфигурация разлагает белый свет в спектр всего видимого диапазона так, что с близкого расстояния видна настоящая радуга. Чтобы проверить свою гипотезу, авторы [3] решили изучить разные конфигурации 3D дифракционных решёток (рис. 4 а,b,c) и создали реальные образцы методом двухфотонной лазерной нанолитографии (полимеризации). Все объекты имеют поверхностные нанорешетки с периодом 670 нм (толщина 170 нм, промежуток 500 нм) и глубиной рельефа 300 нм. SEM изображения представлены на рис. 4 e,f,g. Площадь экспериментальных образцов 135x135 мкм².



Рис. 4. Различные конфигурации дифракционных решёток: **a** - плоская решётка; **b** - призматическая решётка; **c** - аэродинамическая решётка; **d** - лентикулярная призма (форма как у варианта **c**, но без нанорешётки на поверхности) (шкала 5 мкм, врезки 2 мкм); **e,f,g** - SEM изображения плоской, призматической и аэродинамической решёток, соответственно (шкала 2 мкм). Внизу: Результаты оптического моделирования спектров отражения соответствующих решёток: слева - плоская решётка даёт единственный чистый цвет, зависящий от угла наблюдения (при 40° пик на 400 нм, при 60° – пик для длины волны менее 600 нм); в центре - призматическая решётка показывает все цвета радуги, но только для угла наблюдения 0°; справа - аэродинамическая решётка показывает все цвета радуги для многих углов наблюдения, особенно хорошо радуга проявляется при 12°, 16° и 33°.

Используя гиперспектральную визуализацию и методы измерения углового распределения рассеянного света, исследователи показали, что только решётка с аэродинамической формой, показанная на рис.4 с,g, даёт картину, похожую на радугу паучков. Спектры, полученные с помощью оптического моделирования, также подтверждают эти выводы (рис. 4). Разрешающая способность (способность разделять две близко расположенные спектральные линии) для образца с аэродинамической решёткой су-

ПерсТ, 2018, том 25, выпуск 3/4

щественно выше, чем для образцов с плоской и призматической решётками. Однако и этот образец хуже оригинала – чешуек брюшка пауков-павлинов! Авторам [3], видимо, пока не удалось учесть все тонкости структуры прототипа. Тем не менее, гипотеза о механизме возникновения уникальной радуги на 3D дифракционной решётке оказалась верной. Синергетический эффект микрокривизны 3D чешуйки и вертикально ориентированных поверхностных нанорешёток приводит к высокой разрешающей способности. Полученные результаты особенно важны для создания миниатюрных спектрометров с высоким разрешением, необходимых, например, для космических полетов или портативных систем детектирования.

* Тело паука состоит из двух отделов: головогруди и брюшка

О. Алексеева

1. <u>ПерсТ 24, вып. 23/24, с. 1 (2017).</u>

2. ПерсТ 23, вып. 3/4, с. 4 (2016).

3. B.-K.Hsiung et al., Nature Commun. 8, 2278 (2017).

ГРАФЕН

Изгиб укрытого никелем графена

Авторы работы [1] представили результаты молекулярно-динамического моделирования покрытого атомами никеля графена. Сама по себе система никель-графен достаточно интересна: модифицированный атомами металла графен обладает перспективами использования в устройствах спинтроники, а также в качестве суперконденсаторов. Кроме того, известно, что никель используется в качестве катализатора для получения графена из различных полимеров, а также для химического превращения графеновых хлопьев в фуллерены. Авторы задались целью определить оптимальную (энергетически наиболее выгодную) кривизну пленки никель-графен как при комнатной (300 К), так и достаточно высокой (1300 К) температурах и выбрали для этого в качестве объекта исследования фрагмент С₆₇₈ размером 4×4 нм с 304 атомами никеля, расположенными точно над центрами углеродных шестиугольников (см. рис.). Для проведения расчетов они воспользовались классическим потенциалом Морзе, параметры которого получили с помощью теории функционала плотности с функционамультибазисом лом PBE, 6-311G(d,p)/LANL2DZ и учетом дисперсионновзаимодействия посредством го поправок Гримме. Подбор параметров проводили на модельной системе, роль которой сыграл достаточно крупный фуллерен С₂₄₀, допированный единственным атомом никеля. Тем не менее, авторы полагают, что получившийся потенциал отвечает всем требованиям трансферабельности и вполне пригоден не только для допированного графена, но и может быть успешно перенесен на другие углерод-никелевые системы,

такие как, например, фуллерены, фаграфен, углеродные нанотрубки.



Кластер $C_{678}Ni_{304}$ – атомистическая модель покрытого никелем графена с краем типа зигзаг (а) и кресло (б). Синие шары соответствуют атомам никеля, а серые и красные шары – атомам углерода.

Что касается непосредственно модифицированного никелем графена, то авторы установили, что для рассматриваемых температур недеформированная или "плоская" конфигурация не является энергетически выгодной, и никелированный графен стремиться к изгибу. При этом механизм такого изгибания определяется именно взаимодействием никель-углерод, а не индивидуальными свойствами изолированных пленок графена и никеля. В работе рассмотрены два типа кривизны: положительная, характеризующаяся расположением атомов никеля в зоне растяжения и атомов углерода в зоне сжатия, и отрицательная, характеризующаяся, соответственно, обратным расположением атомов. Однако и в том, и в другом случае радиус равновесной кривизны системы графен-никель оказывается равным нескольким нанометрам. При этом тип краёв графенового листа (зигзаг или кресло, см. рис.) практически не оказывает влияния на эту величину, а повышение температуры (вплоть до 1300 К) лишь незначительно препятствует изгибанию графенового листа. В итоге представленные в работе [1] результаты подтверждают предрасположенность модифицированного никелем графена к смятию, что качественно объясняет наличие нанометровых пор в никель-графеновых композитах, полученных химическим никелированием.

М. Маслов

1. K.P.Katin et al., Micro & Nano Lett. **13**, 160 (2018).

СНОВА К ОСНОВАМ

Мягкое не значит бесформенное: поверхностное натяжение в биологических тканях

Поверхностное натяжение явление, встречающееся В областях науки, часто далеких от физики и химии поверхностей, ярким примером чего служит описанный в недавнем номере ПерсТа новый подход к изучению пространственного распределения диалектов [1]. В этом смысле работа ученых из Syracuse Univ. (США) [2] не столь экзотична: к модели, включающей поверхностное натяжение, исследователи обратились для анализа образования границ между популяциями клеток, принадлежащим различным тканям. Исследователи задались вопросом: почему мягкие ткани, состоящие из клеток неправильной формы, имеют такие четкие границы (рис. 1)?



Рис.1. Границы между биологическими тканями, несмотря на изменчивость формы клеток, имеют четкую структуру: неровности на масштабах выделенной области не превышают размера клетки [2].

Для объянения этого феномена обычно проводят аналогию с несмешивающимися жидкостями, такими как масло и вода, которые естественным образом разделяются за счет межмолекулярных сил. Однако клетки – это не

ПерсТ, 2018, том 25, выпуск 3/4

просто пассивные частицы материи, они способны реагировать на воздействие внешней среды, в том числе и на соседей. Для моделирования процесса образования границ между тканями двух типов авторы [2] прибегли разбиения методу плоскости к на обычно многоугольники, используемому В компьютерной графике _ диаграммам Вороного (рис.1). При этом в выражение для энергии, помимо вклада от сил упругости, заставляющих клетки расталкивать друг друга, было введено дополнительное слагаемое, отвечающее за взаимодействие с соседями, пропорциональное длине соприкасающихся участков Коэффициент клеток. этого взаимодействия считается равным нулю для клеток одного типа и равным единице для границы соприкосновения клеток, относящихся к двум разным тканям.

Несмотря на упрощения модели, авторы [2] успешно вопроизвели формирование четких границ между тканями, а также предсказали другое неочевидное следствие – расхождение в измерений результах экспериментальных поверхностного натяжения, проведенных двумя различными методами: расплющиванием "капли" из клеток между двумя параллельными плоскостями и наблюдением за "капилярными волнами" — флуктуациями на поверхности раздела двух тканей. Во втором случае эффективное поверхностное натяжение биологических тканей оказывается больше, что и объясняет наличие четких границ.

А. Пятаков

1. ПерсТ 24, вып. 13/16, с. 5 (2017).

2. D.M.Sussman et al., Phys. Rev. Lett. **120**, 058001 (2018).

ФОТОНИКА

Топологические изоляторы на страже: нет рассеянию света на границах!

В последнее время идеи топологии оказались очень близкими к практике в физике твердого тела и фотонике. Распространение света в оптоволокне при резких поворотах обычно сопровождается потерями и рассеянием, и это сильно ограничивает возможности применения в наноустройствах. микро-И Фотоннокристаллические волокна обладают лучшими характеристиками по сравнению с классическими, но и внутри запрещенной зоны фотонного кристалла свет может

распространяться на конечное расстояние. "Топологическая защита" для границ материала является наиболее надежной, ведь это не просто потенциальный барьер, через который может протуннелировать свет, а принципиальное отсутствие возможностей распространения или рассеяния в обратном направлении. Эффекты, связанные с топологической защитой для света исследовались еще на заре "топологической эры" (см., например, [1]), но часто свойствами однонаправленного распространения обладают световые волны особой структуры, например, геликоидальные, что опять же ограничивает применимость таких устройств.

Перспективным направлением является создание топологического изолятора на основе долинного эффекта Холла, в котором разделение состояний происходит не по спину, а по долинам, которые может образовывать поверхность энергияимпульс в k-пространстве. Каждой долине соответствует определенное квантовое число, которое может рассматриваться как разновидность спина.

На границе областей с разными "долинными числами" возникают топологически защищенные поверхностные состояния. Такие структуры уже

создаются для электронов в графене – при деформациях графена как раз образуются долины. Эта идея была успешно применена и в фотонике.

Ученые из Pennsylvania State Univ. и Univ. of Pittsburgh (CIIIA) [2] экспериментально продемон-стрировали топологические краевые состояния, возникающие в результате долинного эффекта Холла в двумерном гексагональном фотонном кристалле с нарушенной пространственной инверсией. Нарушение пространственной инверсии и образование долин происходит из-за того, что фотонный кристалл имеет две подрешетки с разным контрастом показателя преломления (т.е. с разными интенсивностями проходящего света) (рис. 1a). В оптической системе есть два оптических волокна – входное и выходное, связанные между собой. Моды входного волокна подобраны так, чтобы световые волны попадали в запрещенную зону фотонного кристалла. В случае, если контраст показателя преломления одинаковый, то есть присутствует пространственная инверсия, свет, инжектированный во входное волокно, рассеивается в фотонном кристалле (рис. 1б).



Рис.1. а - Фотонный кристалл с нарушенной пространственной инверсией и границы двух типов; б - распространение света в фотонном кристалле в случае наличия пространственной инверсии; в относительная интенсивность света в двух типах границ для разных длин волн.

При наличии двух подрешеток в фотонном кристалле, по аналогии с графеном, может быть реализовано два типа доменных границ, "зигзаг" (zigzag) и "кресло" (armchair) (рис. 1а). Длина волны В эксперименте может перестраиваться в пределах запрещенной зоны фотонного кристалла. При этом свет или практически полностью остается в волокне, или распространяется только вдоль границы. На рис. 1в приведен пример, когда в случае разных типов доменных границ реализуются разные варианты. Результаты моделирования и экспериментов показали, что граница типа "кресло" задерживает свет на всех длинах волн в пределах запрещенной зоны фотонного кристалла. Граница типа "зигзаг" может как пропускать, так и не пропускать свет.

Таким образом, топологические изоляторы для фотонных устройств уже близки к практическому применению. Остается открытым вопрос, обладают ли фотонные топологические изоляторы такой же устойчивостью свойств к случайным неоднородностям, как и традиционные. Будем надеяться, что они окажутся надежными защитниками.

3. Пятакова

 Z.Wang et al., Phys. Rev. Lett. 100, 01390 (2008).
J.Noh et al., Phys. Rev. Lett. 120, 063902 (2018).

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

Термическая устойчивость полипризманов

Исследователи не оставляют попыток пролить свет на кинетические характеристики углеродных полипризманов. Напомним, что полипризманы или [n,m]призманы – это одна из аллотропных модификаций углерода, в которой ковалентные связи обладают значительным напряжением. Полипризманы представляют собой протяженные наноструктуры – аналоги углеродных нанотрубок с экстремально малым поперечным сечением в виде правильного многоугольника. При этом крайние атомы углерода пассивированы атомами водорода во избежание свободных "висящих" связей, а оставшиеся неклассическую формируют полуплоскую ("бабочковую") конфигурацию. К сожалению, эффективных методов синтеза таких систем (за исключением простейших) до настоящего времени не разработано, поэтому основным ключом к пониманию их свойств остается пока лишь компьютерное моделирование. В работе

ПерсТ, 2018, том 25, выпуск 3/4

[1] авторы рассмотрели семейство [n,5]призманов с различным числом слоев n = 2-4 (см. рис. 1).



Рис. 1. Атомные структуры [2,5]призмана (а), [3,5]призмана (б) и [4,5]призмана (в).



Рис. 2. Зависимость энергии активации *E_a* от числа вершин *m* в простейших [2,*m*]призманах

С помощью модели сильной связи NTBM они молекулярно-динапровели длительные мические расчеты в широком температурном диапазоне для анализа их термической устойчивости и определения возможных механизмов изомеризации и распада. В результате авторы установили, что энергии активации и частотные факторы в формуле Аррениуса быстро убывают с ростом числа слоев *n* в полипризмане. Таким образом, увеличение эффективной длины последнего приводит к уменьшению его кинетической устойчивости. Отметим, что увеличение эффективного диаметра (другими словами, числа вершин *m*) даже в элементарных полипризманах также неблагоприятно сказывается на их стабильности [2]: энергия активация как мера кинетической устойчивости быстро убывает с ростом *т* (см. рис. 2). Зная энергии

активации и частотные факторы, авторы оценили времена жизни рассматриваемых полипризманов до момента их изомеризации как при комнатной, так и при криогенных температурах. Например, при 300 К [2,5]призман "живет" всего несколько часов, а [3,5]- и [4,5]призманы и того меньше: ~100 и 1 нс, соответственно. Однако при температуре кипения жидкого азота (77 К) времена жизни полипризманов существенно возрастают и оказываются достаточными для их непосредственного экспериментального наблюдения. Основным механизмом изомеризации [n,5]призманов авторы называют разрыв углеродных связей между слоями, приводящий к превращению в соответствующие изомеры на основе молекулы гипострофена (молекулы (CH)₁₀ с двумя параллельно расположенными пятиугольниками СН, в которой имеются две двойные химические связи между атомами углерода). Поэтому, по их мнению, альтернативным способом получения [n,5] призманов мог бы стать их синтез не в газовой фазе, а в виде ковалентных кристаллов на основе прекурсоров, содержащих характерные фрагменты молекул гипострофена, с использованием сверхвысоких давлений. Возможно, именно кристаллическая форма позволит стабилизировать входящие в ее структуру полипризманы.

торжество

Институту физики твердого тела РАН – 55 лет!

15 февраля 2018 г. Институт физики твердого тела РАН отметил славный юбилей – 55 лет со дня основания.

ИФТТ РАН – один из крупнейших институтов физического профиля, где развиваются самые разнообразные научные направления в области физики конденсированного состояния, физического материаловедения и высоких технологий, поддерживается совместная работа людей разных специальностей и поколений, ведется подготовка молодых научных кадров. Интеграция сферы образования и фундаментальной науки является в институте одним из приоритетных направлений. В институте царит дух демократических традиций, выработанных еще в годы становления ИФТТ.

Желаем сотрудникам института дальнейшей реализации научного и творческого потенциала, новых интересных идей, профессиональных достижений, воплощения в жизнь всех задуманных планов и проектов, а также доброго здоровья и благополучия!

Редакция и авторы ПерсТа

М. Маслов

1. K.P.Katin et al., Mol. Simul. (2018); http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/08 927022.2018.1434720

2. N.V.Novikov et al., J. Phys.: Conf. Series 938, 012070 (2017).

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

Главный редактор: И.Чугуева, e-mail: <u>ichugueva@yandex.ru</u> Научные редакторы К.Кугель, Ю.Метлин В подготовке выпуска принимали участие О.Алексеева, М.Маслов, А.Пятаков, З.Пятакова Выпускающий редактор: И.Фурлетова Адрес редакции: 119296 Москва, Ленинский проспект, 64^a