

В этом выпуске:

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Металлические низкоразмерные аллотропы кремния

Кремний – это широко распространенный в земной коре элемент, который находит широчайшее применение в различных электронных устройствах: от интегральных схем до элементов солнечных батарей. При нормальных условиях кремний обладает алмазоподобной кристаллической решеткой и является классическим полупроводником. Однако активное развитие нанотехнологий позволяет задуматься об использовании новых форм кремния, и авторы работы [1] в качестве такой альтернативы предлагают кремниевые полипризмы. Кремниевые полипризмы или $[n,m]$ силапризмы можно рассматривать как уложенные слоями дегидрированные молекулы циклосиланов (кремниевых колец), где m – число вершин замкнутого кремниевого кольца, а n – число слоев. При больших n полисилапризмы можно считать аналогами тонких кремниевых одностенных нанотрубок с экстремально малым поперечным сечением в виде правильного многоугольника (см. рис.). В работе [1] исследователи из МИФИ представили результаты компьютерного моделирования структурных, энергетических и электронных характеристик $[n,4]$ -, $[n,5]$ - и $[n,6]$ силапризм. С помощью теории функционала плотности на уровне теории B3LYP/6-311G(d,p) они рассчитали для протяженных систем, состоящих из различного числа слоев (вплоть до десяти), энергии связи, межатомные длины связей и энергетические щели между высшей занятой и наинизшей незаполненной молекулярными орбиталями (НОМО-LUMO щель).

Авторы установили, что $[n,4]$ силапризмы при увеличении их эффективной длины становятся нестабильными, в то время как $[n,5]$ - и $[n,6]$ силапризмы сохраняют свою сильно напряженную структуру и становятся более термодинамически устойчивыми при увеличении числа слоев. В результате анализа поведения величины НОМО-LUMO щели с ростом длины полисилапризм авторы обнаружили, что она существенно уменьшается. Таким образом, достаточно длинные $[n,5]$ - и $[n,6]$ силапризмы можно отнести к полуметаллам или даже к металлам (проводникам), что, по мнению авторов, свидетельствует о неплохих перспективах их использования в качестве функциональных нанопроводов, элементов измерительного оборудования (например, зондов сканирующего туннельного микроскопа) или в медицинских приложениях (наноиглы) без какого-либо дополнительного допирования или химической модификации.

И далее ...

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОЭЛЕКТРОНИКА

2 Что там еще шумит? Новый вид шума в наноконтактах

3 Наночастицы оксида церия помогут космонавтам

СНОВА К ОСНОВАМ

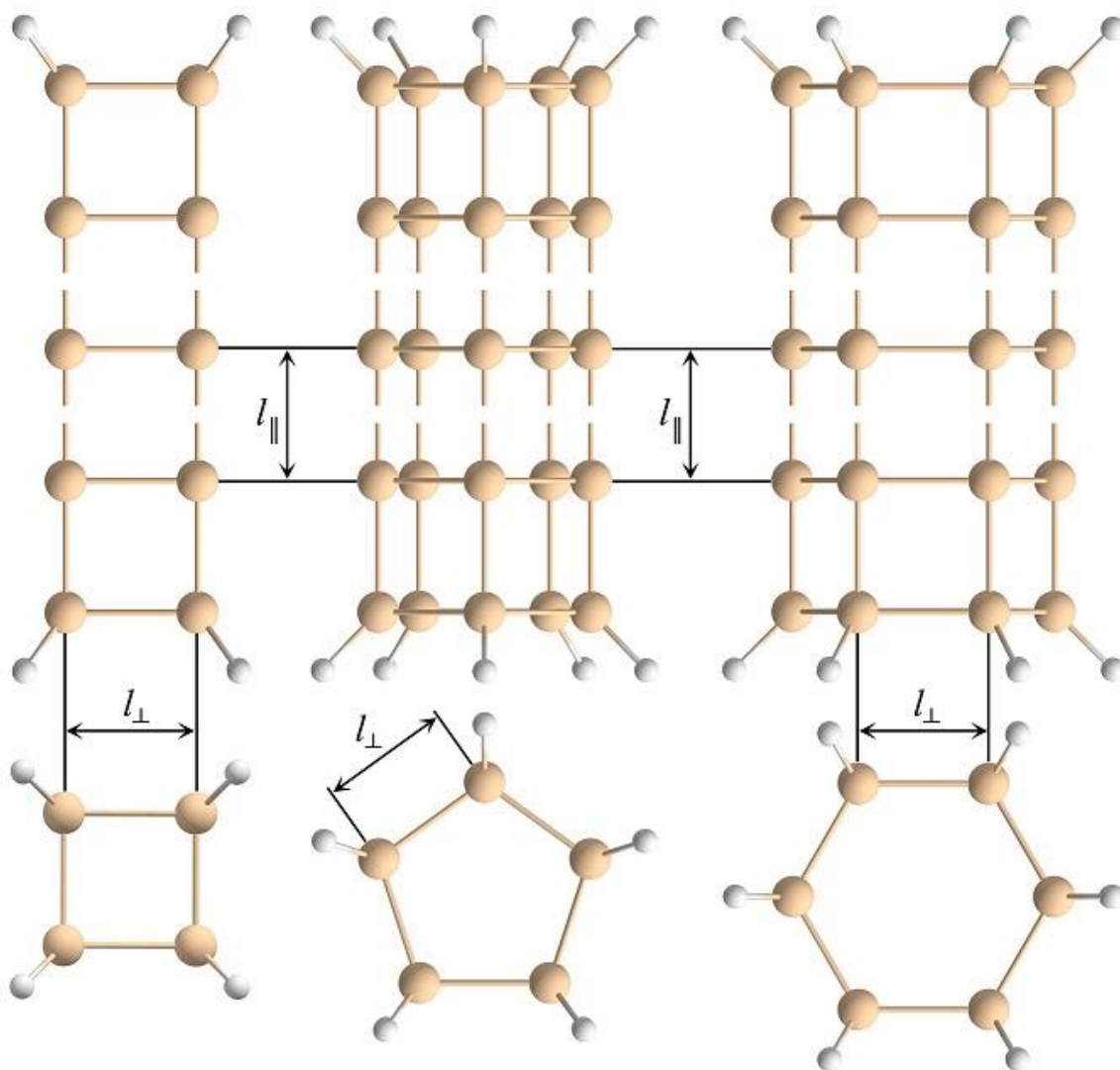
5 Реконструируя двухъямный потенциал

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

7 Искажения отрицательно заряженных фуллеренов

КОНФЕРЕНЦИИ

8 International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications” (PHENMA 2019), November 7-10, 2019, Hanoi, Vietnam



Атомная структура (слева направо) $[n,4]$ -, $[n,5]$ - и $[n,6]$ силапризматов. Сверху изображен общий вид полисилапризматов сбоку, снизу – общий вид полисилапризматов сверху. l_{\parallel} и l_{\perp} обозначают длины межплоскостных и внутрив плоскостных связей Si–Si, соответственно.

М. Маслов

I. M.A. Gimaldinova et al., Lett. Mater. 8, 454 (2018).

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОЭЛЕКТРОНИКА

Что там еще шумит? Новый вид шума в наноконтактах

Шумы в электрических схемах являются не только паразитным явлением но и важным источником информации о процессах, происходящих на атомном уровне, даже если мощность шума равномерно распределена по частотам (такой шум называют белым). Традиционно выделяют два вида белого шума – тепловой, связанный с тепловым движением носителей заряда, и дробовой, связанный с их дискретностью. Но недавно был обнаружен

еще один вид белого шума, не сводящийся к вышеперечисленным. Ученые из Израиля, Канады и США изучали шумы в наноконтактах атомного масштаба [1]. Помимо всегда присутствующего теплового шума, при наличии электрического напряжения между контактирующими областями появляется дробовой шум, а если между ними имеется еще и разность температур, то возникает дополнительный вид шума, авторы назвали его “шум дельта-T”.

Образец представлял собой нанокontakt, обеспечиваемый молекулой водорода, заключенной между двумя электродами, изготовленными из разорванной золотой проволоки. Расстояние между электродами можно менять, таким образом меняется проводимость наноконтакта. Электроды могут поддерживаться при различных температурах,

также на них может подаваться напряжение. Важно, что тепловой, дробовой и шум “дельта-Т” по-разному зависят от проводимости – дробовой и “дельта-Т”, в отличие от теплового, ведут себя немонотонно и имеют максимум при некоторой величине проводимости. Таким образом, используя зависимость интенсивности шума от температуры и проводимости, можно экспериментально различить шум “дельта-Т” от обычного теплового шума.

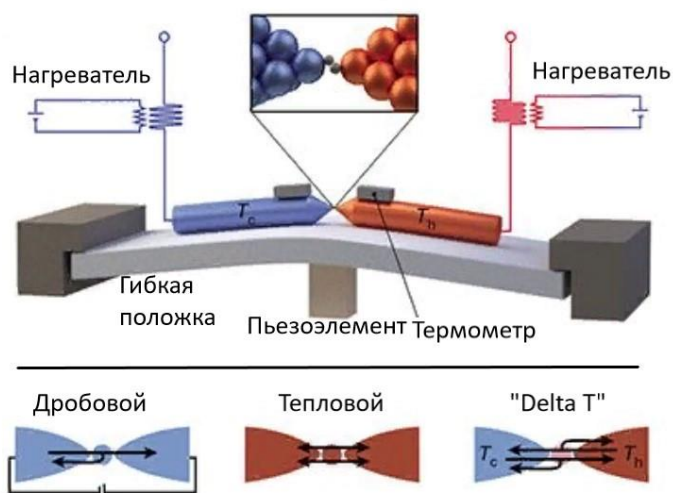


Рис.1 Схема экспериментальной установки и схематическое изображение трех видов шумов в наноконтакте: дробовой при наличии разности потенциалов, тепловой и “дельта-Т” при наличии разности температур.

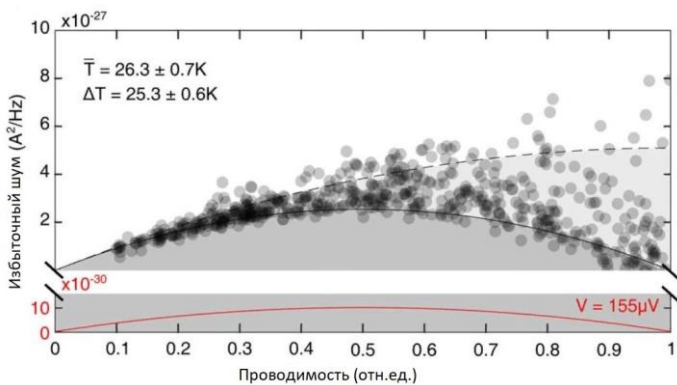


Рис. 2. Экспериментальные точки и теоретические кривые для зависимости избыточного шума от проводимости. Сплошная серая кривая рассчитана для проводимости по одному каналу, штриховая – по двум каналам. Красная кривая на нижней вставке – теоретический расчет дробового шума, вызванного термоэлектрическим эффектом.

Теоретическое описание данного эффекта может быть проведено в рамках формализма теории Ландауэра. Аккуратное рассмотрение этой теории и учет разности температур дает хорошее приближение, описывающее *ПерсТ*, 2019, том 26, выпуск 1/4

экспериментальные данные. Предполагаемый механизм возникновения данного вида шума связан с дискретностью носителей тепловых колебаний – фононов.

Однако прежде чем говорить об открытии нового вида шума, необходимо исключить факторы, которые могли бы сводить его к уже известным. Например, известен термоэлектрический эффект – возникновение разности потенциалов при наличии разности температур. Авторы провели теоретическую оценку этого эффекта, и оказалось, что дробовой шум, возникающий за счет термоэлектрического эффекта, должен быть на три порядка меньше наблюдаемого в эксперименте. Удивительным также является то, что шум “дельта-Т” не был обнаружен раньше. Скорее всего, это связано с тем, что данный вид шума связан принципиально с неравновесной ситуацией, а в обычном проводнике такое положение не может существовать в течение длительного времени – температура быстро устанавливается за счет передачи тепла электронами.

В целом, безусловно, как и любой вид шума, новый шум “дельта-Т” может быть рассмотрен не только как дополнительный источник помех, но и как источник важной информации о неравновесных процессах, происходящих в наноконтактах.

3. Пятакова

1. O.S.Lumbroso et al., *Nature* 562, 240 (2018).

Наночастицы оксида церия помогут космонавтам

Окислительный стресс, или процесс повреждения различных клеточных компонентов при воздействии активных форм кислорода (АФК) таких, как свободные радикалы и пероксиды, играет важную роль в возникновении и развитии различных серьезных заболеваний (например, сердечно-сосудистых и онкологических, болезни Альцгеймера, эпилепсии, болезни Паркинсона и диабетической ретинопатии, приводящей к слепоте). Конечно, некоторое количество активного кислорода всегда присутствует в организме. Внутренняя антиоксидантная система обеспечивает необходимую защиту, но превышение допустимого уровня АФК может привести к повреждениям и даже гибели клеток. В таких случаях используют препараты, обладающие антиоксидантной ак-

тивностью (витамины, полифенолы и др.). Эксперименты, проведенные в последние годы, показали, что перспективным антиоксидантом являются наночастицы (НЧ) диоксида церия. Благодаря одновременному присутствию в приповерхностном слое Ce^{3+} и Ce^{4+} наночастицы легко вступают в циклические окислительно-восстановительные реакции и действуют как природные ферменты супероксиддисмутаза и каталаза, удаляя “лишние” АФК. Ученые уже продемонстрировали возможность применения этого наноматериала в различных областях – для лечения последствий ишемического инсульта (*подробнее см. ПерсТ [1]*), для повышения эффективности фотосинтеза (*см. ПерсТ [2]*). Итальянские исследователи предложили использовать наночастицы диоксида церия для поддержки космонавтов, особенно в длительных полётах [3].

Космонавты подвергаются воздействию АФК как из-за космического излучения, так и из-за условий невесомости. При этом развиваются воспалительные процессы, ускоряется процесс

биологического старения, снижается мышечный тонус. Действие наночастиц авторы [3] проверили на клетках скелетной мышечной ткани крыс, как в земных условиях, так и на борту Международной космической станции (МКС) с помощью итальянского астронавта Паоло Неспולי. Схема экспериментов представлена на рис. 1. Культуры клеток находились в камере, куда из резервуаров периодически подавали жидкую питательную среду, необходимую для развития клеток (рис. 1А). На Земле и на МКС были получены образцы с наночастицами диоксида церия (они были добавлены в питательный раствор) и контрольные образцы без наноматериала (рис. 1В). На космической станции через 10 дней клетки поместили в морозильную камеру, где их и хранили при -80°C до возвращения на Землю. Из всех образцов в земных условиях выделили РНК и провели сравнительный анализ экспрессии различных генов*, используя генную онтологию, диаграммы Венна и тепловые карты (рис. 1С).

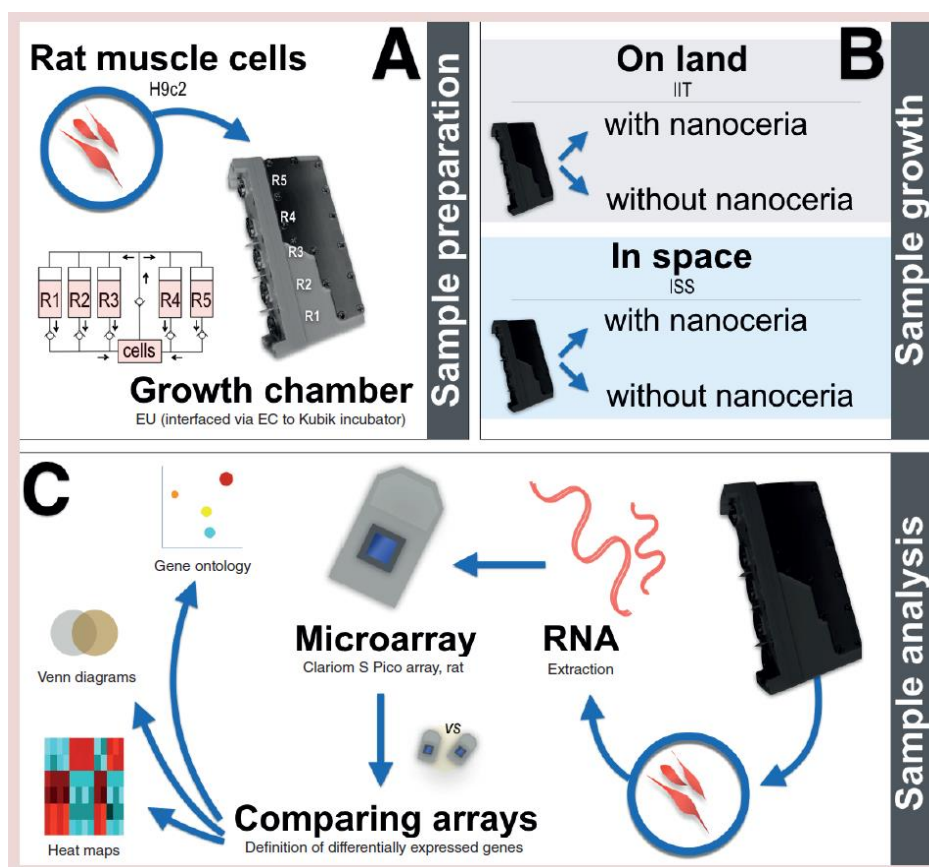


Рис. 1. Схема экспериментов. А - Клетки скелетной мышечной ткани крыс культивируют в камерах роста (R₁₋₅ - резервуары с питательным и фиксирующим растворами). В - Образцы с наночастицами диоксида церия и контрольные образцы без наноматериала получают в земных условиях и в условиях космического полета. С - Из всех образцов выделяют РНК и с помощью таких методов, как генная онтология, диаграммы Венна, тепловые карты, проводят сравнительный анализ экспрессии различных генов.

Исследователи выявили гены, уровень экспрессии которых менялся для разных условий получения образцов. Для описания влияния НЧ проводили сравнение образцов Земля НЧ/Земля-, Космос НЧ/Космос- (- означает отсутствие НЧ); для влияния космоса – сравнение Земля НЧ/Космос НЧ, Земля-/Космос-.

В целом эффекты, возникающие в мышечной ткани, по мнению авторов работы, соответствуют модели “Бэби-космонавт” (“Baby Astronaut Hypothesis”), которую предложил российский учёный Александр Мейгал** [4]. Согласно этой гипотезе состояние невесомости и условия, в которых находится плод внутри материнского организма, похожи. Возвращение космонавта на Землю, в условия гравитации, подобно рождению младенца. Невесомость/тепло/гипоксия и гравитация/холод/гипероксия – противоположные факторы. Итальянские исследователи считают, что метаболические эффекты в мышечных клетках можно связать с этой моделью; действие наночастиц диоксида церия и влияние космоса противоположны.

Особое внимание авторы [3] уделили генам *Lmna* и *H2afx*, которые производят важные белки ламины и гистоны, соответственно. Дисбаланс АФК, в том числе в условиях космоса, приводит к нарушениям экспрессии этих генов и вызывает различные дегенеративные заболевания и преждевременное старение. Результаты, полученные итальянскими исследователями, показали, что наночастицы диоксида церия стимулируют транскрипцию этих генов, тем самым обеспечивая защиту ДНК от окислительного стресса. Это первое исследование возможности применения наноматериалов для защиты от окислительного стресса в условиях космоса. Такие антиоксиданты имеют преимущества перед традиционными. Их можно использовать длительное время, тогда как препараты (например, витамины) имеют ограниченный срок годности, а пополнять запасы в условиях длительного полета сложно или даже невозможно. Кроме того, наночастицы диоксида церия действуют как природные ферменты и, следовательно, должны иметь меньше побочных эффектов.

Конечно, возникает много вопросов. Какова судьба наноматериала в тканях, органах? Какие варианты назначения оптимальны (с продуктами питания или другие способы введения)? Как

долго они действуют в условиях космического полета?

Исследователи планируют новые эксперименты на борту МКС и призывают к развитию международного сотрудничества в проведении космических исследований.

О. Алексеева

**Экспрессия генов – процесс биосинтеза, при котором наследственная информация от генов преобразуется в РНК и/или белок. При синтезе белков экспрессия генов включает транскрипцию – биосинтез РНК на матрице ДНК.*

** *Профессор Петрозаводского государственного университета А. Мейгал в 2011-2012 гг. участвовал в международном эксперименте “Марс-500” - имитации полета к этой планете.*

1. [ПерсТ 20, вып. 3, с.4 \(2013\).](#)
2. [ПерсТ 25, вып. 21/22, с.2 \(2018\).](#)
3. *G.G.Genchi et al., Nanomedicine 13(22), 2821 (2018).*
4. *A.Yu.Meigal, Med. Hypothesis 80, 275 (2013).*

СНОВА К ОСНОВАМ

Реконструируя двухъямный потенциал

К 111-летию Ландау исследователи из Германии и Румынии [1] сделали своего рода “подарок” научному сообществу, экспериментально восстановив потенциальный рельеф для сегнетоэлектрика (рис. 1а). Казалось бы, ну что здесь нового, ведь этот двухъямный термодинамический потенциал можно найти в любом учебнике по твердому телу?

Да, но, при всем при том, он не является непосредственно измеряемой величиной, и явлен нам только в виде своих производных, например в форме зависимости поляризации от электрического поля (рис. 1б). И вот тут-то и становится ясной основная проблема: зависимость $P(E)$ многозначна, она имеет две ветви с положительным наклоном, и соединяющий их неустойчивый участок с отрицательным наклоном (показан штриховой линией на рис. 1б). На этом участке, соответствующем межъямной области в термодинамическом потенциале (рис. 1б), мы не окажемся ни при наращивании электрического поля, ни при обратном движении в сторону отрицательных значений электрического напряжения — доходя до края устойчивой ветви, мы перескакиваем на другую. В результате получаем не что иное, как хрестоматийную петлю гистерезиса, бесполезную при восстановлении формы потенциала.

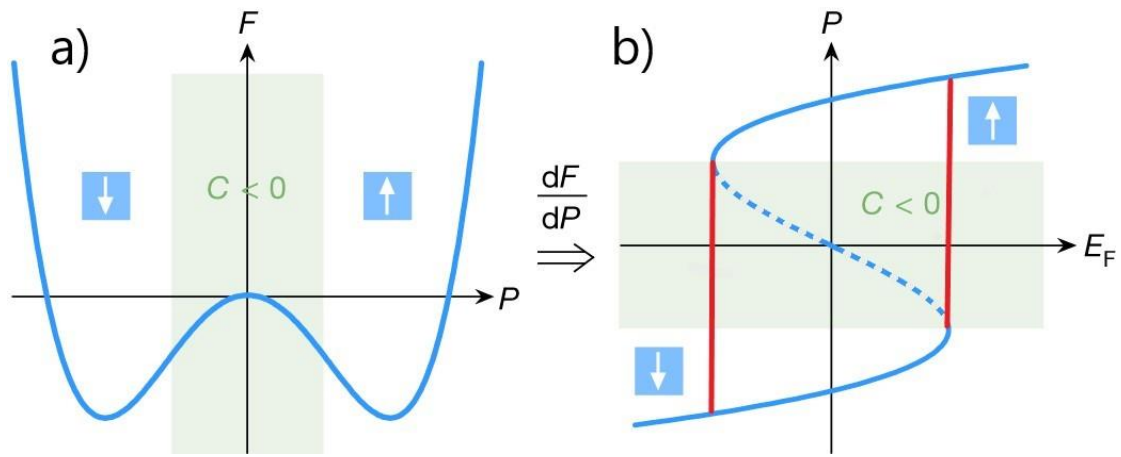


Рис. 1. Феноменологическая модель Ландау-Лифшица для сегнетоэлектрика: а – термодинамический потенциал с двумя минимумами, соответствующими противоположным ориентациям спонтанной электрической поляризации; б – зависимость электрической поляризации от электрического поля: синей линией показана теоретическая кривая, получающаяся дифференцированием потенциала, красным – изменение поляризации, имеющее место при измерениях. C – дифференциальная емкость сегнетоэлектрика.

Заметим, что производная зависимости $P(E)$ соответствует дифференциальной электрической емкости C , а участок с аномальным наклоном – области с отрицательным C (показана на рис. 1 светло-зеленой полосой) [2]. Чтобы попасть на этот “запрещенный” участок зависимости $P(E)$, можно воспользоваться приемом, применяемым для исследования S-образных вольтамперных характеристик, в которых также есть участок с отрицательным наклоном: последовательно соединить нелинейный элемент с линейным и подавать напряжение на оба элемента с тем, чтобы оно распределялось между ними (рис. 2а). Только в случае характеристики, приведенной на рис. 1б, добавочной нагрузкой должен быть уже не резистор, а конденсатор. В качестве такой системы из двух последовательно соединенных линейного и нелинейного конденсаторов в работе [1] выступали слой диэлектрика Ta_2O_5 и сегнетоэлектрика $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (HZO). Исследователям пришлось преодолеть ряд сложностей, типичных при измерениях в сегнетоэлектриках: экранирование связанных поляризационных зарядов свободными зарядами за счет утечек, а также пробой диэлектрика во вспомогательном слое Ta_2O_5 . Тем не менее, авторам [1] удалось заполнить экспериментальными точками всю неустойчивую ветвь и восстановить большую часть потенциала (рис. 2б).

Кроме содействия в построении более точных термодинамических моделей, данные исследования имеют и прикладной аспект: оксиды циркония и гафния уже используются в микроэлектронике, и такой материал может служить основой для создания быстродействующих

элементов памяти с ультрамалыми энергиями переключения (за счет отсутствия гистерезисной петли).

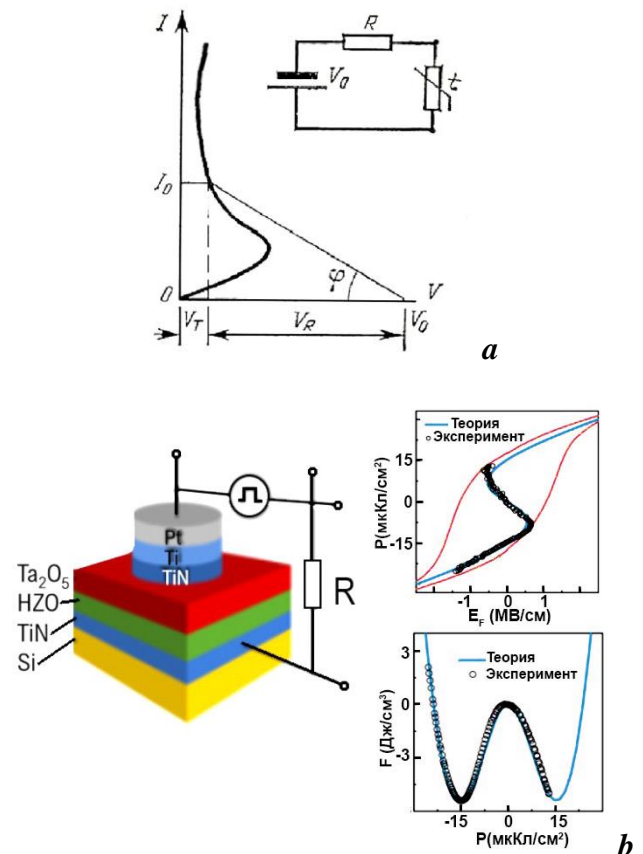


Рис. 2. Схема измерений отрицательной емкости: а - метод нагрузочной прямой, применяемый при анализе S-образной ВАХ (рисунок заимствован из [3]); б - исследуемая в [1] структура и результаты измерений.

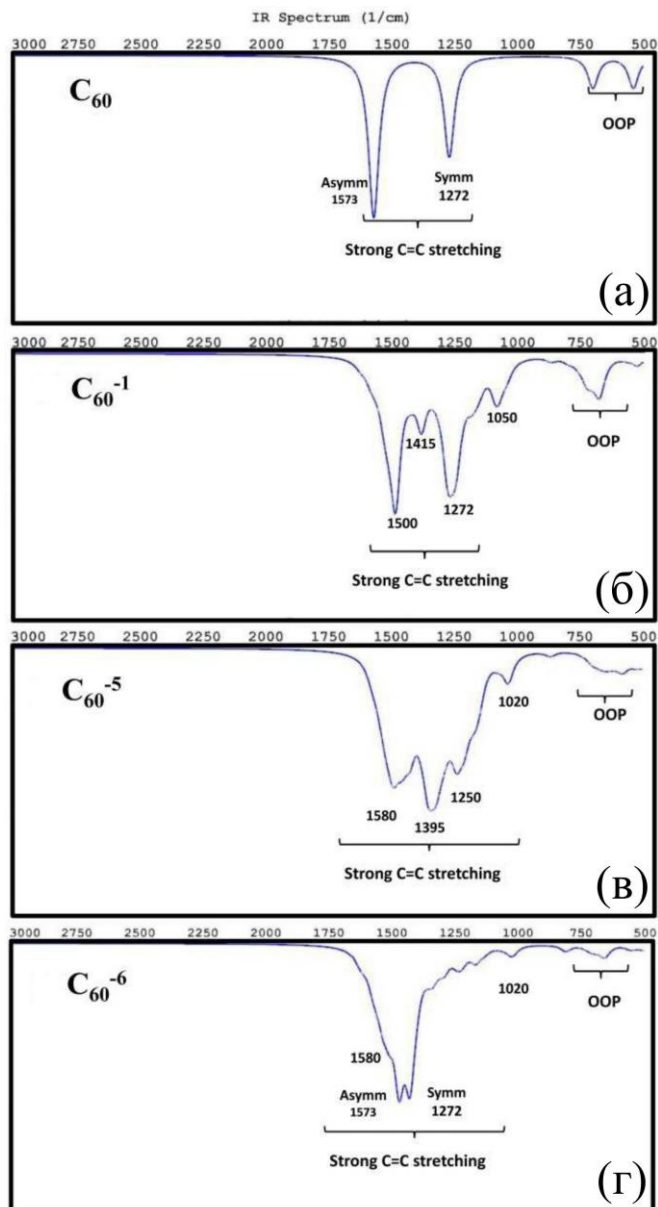
А. Пятаков

1. Michael Hoffmann et al., *Nature* **565**, 464 (2019).
2. A.I.Khan et al., *Nat. Mater.* **14**, 182 (2015).
3. М.Е.Левинштейн, Г.С. Симин. *Знакомство с полупроводниками. (серия Библиотечка "Квант", вып. 33) М., Наука, 1984 — 240 с.*

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

Искажения отрицательно заряженных фуллеренов

Вслед за нейтральными фуллеренами исследователи всерьез заинтересовались их отрицательно заряженными ионами. Так, исследователи из Ирана [1] рассмотрели семейство анионов самого распространенного фуллерена C_{60} : от однозарядного C_{60}^{1-} до шестизарядного C_{60}^{6-} . Как оказалось, их свойства существенно отличаются от свойств нейтрального бакибола. С помощью теории функционала плотности на уровне теории B3LYP/6-31(d) в программных пакетах Spartan и Gaussian авторы выполнили структурную оптимизацию и проанализировали различные физико-химические характеристики отрицательно заряженных клеток C_{60} , такие, как их геометрия, плотность электронных состояний, ИК-спектры, а также рассчитали многочисленные квантово-механические дескрипторы: энергии НОМО и ЛУМО, химические потенциалы и электроотрицательности, химические жесткости и мягкости, индексы электрофильности. В результате исследователи установили, что структура каждого аниона существенно отличается от нейтрального фуллерена: меняются длины связей и валентные углы и, соответственно, эффективный диаметр и объем. Однако при этом соотношение площади поверхности клетки к ее объему остается постоянным для всех молекулярных систем. Электронные свойства анионов также претерпевают изменения. Так, величина химического потенциала убывает, электроотрицательность и электрофильность возрастают с ростом отрицательного заряда. Величина НОМО-ЛУМО щели также существенно меняется, однако однозначного соответствия с ростом заряда здесь не прослеживается. Например, величина НОМО-ЛУМО щели нейтрального C_{60} составляет 2.7 эВ, однозарядного аниона C_{60}^{1-} – 0.7 эВ, а шестизарядного C_{60}^{6-} – 2.1 эВ. Кроме того, авторы отмечают различия ИК-спектров нейтрального фуллерена и его анионов. Таким образом, трансформация электронной структуры связей влияет на частоты колебаний системы (см. рис.).



Расчетные инфракрасные спектры для нейтрального фуллерена C_{60} (а) и анионов C_{60}^{1-} (б), C_{60}^{5-} (в), C_{60}^{6-} (г).

Вектор дипольного момента также меняет свое направление в зависимости от заряда аниона, при этом его абсолютная величина для всех фуллереновых клеток остается постоянной и равна 0.01 Д. Авторы также особо отмечают, что все анионы C_{60} обладают различными спиновыми и магнитными характеристиками, при этом C_{60}^{2-} и C_{60}^{3-} способны выполнять роль спиновых каналов. По их мнению, данное свойство может найти применение в современной наноэлектронике в качестве электронных фильтров.

М. Маслов

1. A.A.Taherpour et al., *J. Mol. Struct.* (2019); DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.02.028.

КОНФЕРЕНЦИИ

2019 International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications” (PHENMA 2019), November 7-10, 2019, Hanoi, Vietnam

Scope of the Conference

The scope of the conference includes the following topics, namely:

(i) Materials: Ferro-Piezoelectrics, Semiconductors, Superconductors, Environmental Materials, Medical Materials, Composite, Ceramics, Thin Films, Nanomaterials, New Materials for Additive Manufacturing, Metal Engineering Materials, etc.

(ii) Synthesis & Processing: Powder Processing, Processing Technologies, Piezoelectric Technologies, MEMS-Processing, etc.

(iii) Characterization and Research Methods: Microstructure Properties, Physical Properties, Mechanical Properties, Strength Properties, Finite-Element Modeling, Mathematical Modeling, Physical Modeling, Physical Experiment, etc.

(iv) Applications: MEMS, Hetero-structures, Piezotransducers, Superconductive Devices, Light-Emitting Diodes, Multimedia Communication, Fiber Reinforced Composites, Construction Health Monitoring, Lubricant and Tribology, Waste etc.

(v) Energy Harvesting: Materials, Methods and Applications

(vi) Underwater Technologies: Underwater Communication, Marine Engineering, Power System, Ocean Energy, etc.

(vii) Industry and Management: CAD/CAM/CAE Application, Industrial Instruments, EDM, Materials Machining, Machines, etc.

The conference will consist of keynote, oral and poster sessions.

Dates & Deadlines

Deadline for Abstracts: **May 01, 2019**

Notification of Acceptance: **July 01, 2019**

Registration with Payment: **October 01, 2019**

Registration and arrival in Hanoi: **November 07, 2019**

Address: 226 C1 Building, Hanoi University of Science and Technology

Fax: +84) (024) 38 680 585

Phone: +84) (024)38692007

E-mail: parinov_ia@mail.ru, ppr@math.rsu.ru,

an.phamduc@hust.edu.vn,

quang.nguyenhuu@hust.edu.vn

Web-Site: <http://phenma2019.math.sfedu.ru/>

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.Маслов, А.Пятаков, З.Пятакова

Выпускающий редактор: И.Фурлетова

Адрес редакции: 119296 Москва, Ленинский проспект, 64^а