

В этом выпуске:

## ГРАФЕН

### *Супергибридный материал для хранения водорода*

Колонный графен – хорошо известное соединение, гибридный материал, органично сочетающий фрагменты наноструктур различной мерности, а именно квазидвумерные (2D) – графен и квазиодномерные (1D) – углеродные нанотрубки. Исследователи из Китая [1] пошли чуть дальше и предложили следующий “уровень гибридности”, по сути, предсказав первый 0D/1D/2D углеродный материал. Взяв за основу колонный графен, они изменили структуру его углеродных колонн, внедрив в них фрагменты фуллеренов (см. рис.). Название и аббревиатура такой системы получились достаточно громоздкими: колонный графен с колоннами гибридного типа, построенными из фуллеренов и нанотрубок (PGF-hFN). Разумеется, в первую очередь, авторы преследовали утилитарную цель, а именно увеличение адсорбционной способности полученной пористой наноструктуры по отношению к водороду, так как основное ее применение они видят в качестве блоков топливных элементов и аккумуляторов этого легкого газа. К слову, для текущего 2020 года Министерство энергетики США (DOE) в очередной раз обновило целевые показатели эффективности водород-сорбционных энергетических систем. Так, в реальных условиях эксплуатации при рабочем давлении ниже 100 бар и в диапазоне температур от 233 до 333 К гравиметрическая емкость должна составлять 4.5 масс. %, а объемная плотность – 30 г/л. Авторы утверждают, что предложенный ими материал, в особенности дополнительно декорированный литием и допированный бором не просто удовлетворяет, а существенно превосходит эти требования. Их выводы основаны на многоуровневом и разноплановом компьютерном моделировании с использованием различных методов и подходов. В основе исследования лежит теория функционала плотности. Авторы использовали ее реализацию в программе VASP с обменно-корреляционным функционалом PBE и PAW-псевдопотенциалами. Для описания слабого ван-дер-ваальсового взаимодействия они использовали поправки Гримме DFT-D2. Для анализа термической устойчивости этой “супергибридной” структуры исследователи применили *ab initio* молекулярную динамику с термостатом Нозе-Гувера и с шагом по времени 1 фс. Общее время молекулярно-динамического моделирования составило 20 пс. Полную емкость такого водородного аккумулятора авторы также оценивали с помощью классического моделирования

И далее ...

## НАНОМАТЕРИАЛЫ

- 2 Двумерная соль

## МУЛЬТИФЕРРОИКИ

- 3 Существование виртуальных мультиферроиков подтверждено

## ДЛЯ ПРАЗДНОГО УМА

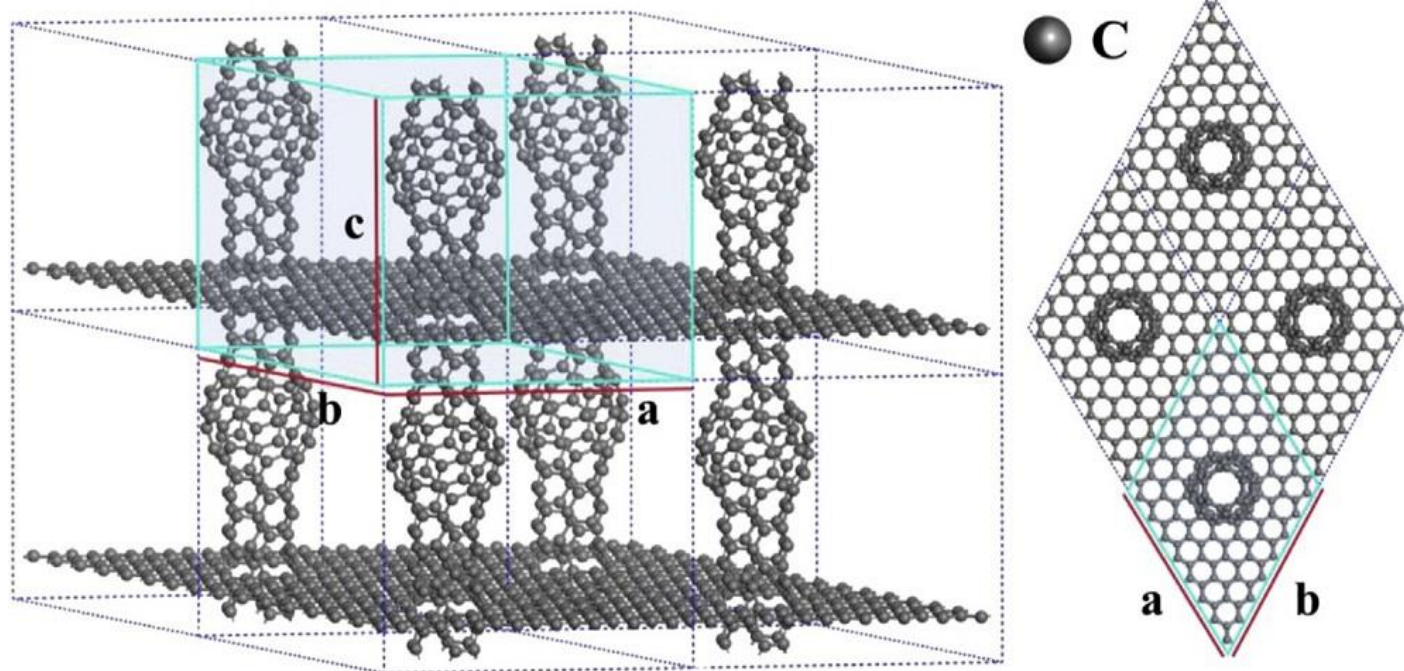
- 4 Чёрные бабочки. Служение науке и немного поэзии

## КОНФЕРЕНЦИИ

- 7 Международная онлайн-конференция “Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества” (СЭ-100)  
17-19 августа 2020 г.

методом Монте-Карло в рамках большого канонического ансамбля с использованием силового поля Дрейдинга. В итоге полученные результаты однозначно свидетельствуют о

высокой структурной и термической устойчивости декорированного литием и допированного бором PGF-hFN.



Общий вид сверхъячейки  $2 \times 2 \times 2$  гибридного углеродного материала PGF-hFN ( $C_{224}$ ): перспектива (слева) и вид сверху (справа). Постоянные решетки структуры равны:  $a = b = 19.8 \text{ \AA}$  и  $c = 18.5 \text{ \AA}$ .

Авторы оценили среднюю энергию связи адсорбированных системой атомов лития в  $2.8 \text{ эВ}$ . Эта величина гораздо выше энергии когезии металла, что исключает процесс его кластеризации. При этом каждый атом лития способен адсорбировать, по меньшей мере, четыре молекулы водорода с энергией связи, величина которой находится в необходимом для хранения  $H_2$  диапазоне. Например, наноматериал состава  $48Li@C_{200}B_{24}$  может запастись до 192 молекул  $H_2$ , таким образом гравиметрическая емкость водорода для PGF-hFN и соответствующая объемная плотность составляют  $12.92 \text{ масс. \%}$  и  $96.4 \text{ г/л}$ , соответственно, что существенно превышает целевые показатели DOE на 2020 год. Моделирование же методом Монте-Карло предсказывает максимальные величины в  $7.2 \text{ масс. \%}$  и  $53.8 \text{ г/л}$ , соответственно, при температуре  $233 \text{ К}$  и давлении  $100 \text{ бар}$ , что также превышает рекомендации DOE. В итоге авторы приходят к выводу, что новый “супергибридный” углеродный материал вполне может стать перспективным носителем для водородного топлива, а технологическая реализация контроля его легирования и настройки расстояния между колоннами и слоями создаст дополнительные преимущества и

гибкость использования PGF-hFN в реальных приложениях. Дело лишь за экспериментальным получением.

*М. Маслов*

*1. L.Bi et al., Int. J. Hydrogen Energy (published online 30 May 2020);*

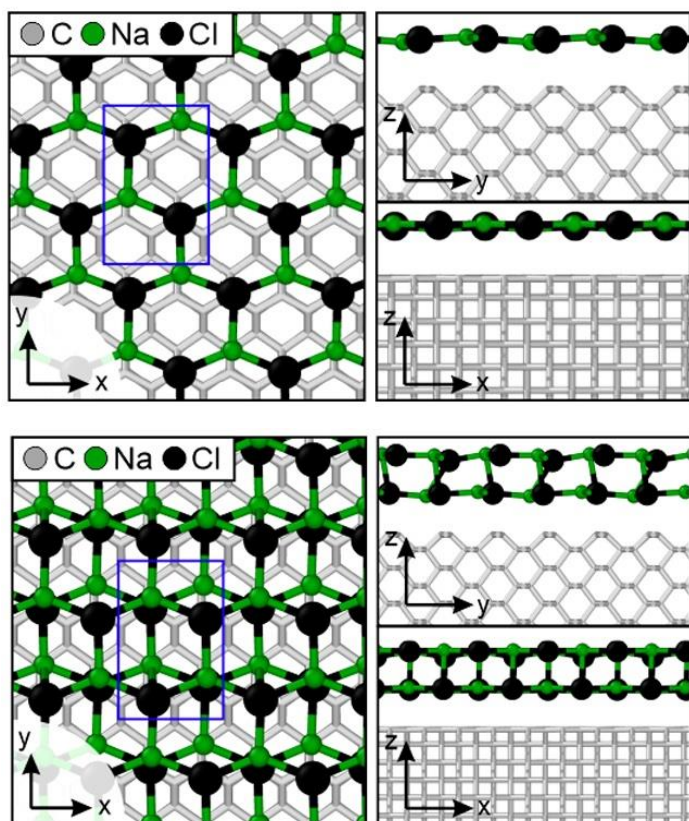
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.227>

## НАНОМАТЕРИАЛЫ

### Двумерная соль

Поваренная соль или хлорид натрия ( $NaCl$ ) – продукт, который присутствует в каждом доме и на любой кухне. Соль просто необходима для поддержания жизнедеятельности человека. С научной точки зрения  $NaCl$  – это классический представитель ионного кристалла, обладающий гранецентрированной кубической решеткой с базисом из двух разноименных ионов: натрия и хлора. Проще говоря, натрий и хлор чередуются друг с другом в такой структуре. Однако в работе [1] российские специалисты предложили, теоретически обосновали и синтезировали, скажем прямо, достаточно экзотическую систему того же химического состава, которая существенно отличается от привычной соли и представляет собой низкоразмерный

квазидвумерный кристалл, очень похожий по строению на графен или гексагональный нитрид бора *h*BN (см. рис).



Кристаллическая структура одно- (вверху) и двух- (внизу) слойной графеноподобной пленки NaCl, осажденной на поверхности алмаза (110)

Первоначально авторы предложили и проверили гипотезу о возможности образования такой “двумерной соли” на различных подложках с помощью эволюционных алгоритмов программного комплекса USPEX. Роль подложек досталась металлам, которые часто используют для выращивания пленок, такие как медь и серебро, а также алмазу с различной кристаллографической ориентацией. Дальнейшую оптимизацию структуры и определение энергетических характеристик авторы проводили с помощью программы VASP в рамках теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала PBE и PAW-псевдопотенциалов.

Оказалось, что связывание двумерного NaCl с поверхностью алмаза (110) примерно в тридцать раз сильнее, чем с металлами. При этом гексагональные слои на алмазе формируются достаточно легко. Результаты компьютерного моделирования свидетельствуют о возможности образования до четырех таких слоев на подложке. Теоретические предсказания и вы-

воды авторов полностью согласуются с экспериментом. Им удалось провести успешный синтез и осадить NaCl на поверхность алмаза, что подтвердилось совокупностью общепринятых методик структурного анализа, в том числе сканирующей электронной микроскопией, просвечивающей электронной микроскопией и рентгеноструктурным анализом. В перспективе помимо фундаментального интереса двумерный NaCl вполне сможет проявить свои уникальные свойства в нанoeлектронике. По мнению авторов, сильная связь с поверхностью алмаза и приличная ширина запрещенной зоны (6.5 эВ) делают двумерный NaCl оптимальным наноматериалом для использования в полевых транзисторах вместо, например, того же *h*BN. Нам же лишь остается поздравить исследователей с открытием и непосредственным получением столь экзотической “двумерной соли”.

*М. Маслов*

*I. K.A.Tikhomirova et al., J. Phys. Chem. Lett. 11, 3821 (2020).*

## МУЛЬТИФЕРРОИКИ

### *Существование виртуальных мультиферроиков подтверждено*

В недавней работе команды исследователей из Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, МФТИ и Института спектроскопии РАН [1], опубликованной в Phys. Rev. B, Rapid Communications, было получено прямое подтверждение существования виртуальных мультиферроиков среди фтороперовскитов.

Термин “виртуальный мультиферроик” (incipient multiferroic) введен по аналогии с виртуальными сегнетоэлектриками, в которых квантовые флуктуации препятствуют сегнетоэлектрическому упорядочению (самым известным примером является титанат стронция SrTiO<sub>3</sub>, остающийся параэлектриком при сколь угодно малых температурах).

Казалось бы, само понятие “виртуальный” препятствует возможности наблюдения такого состояния. Однако не реализовавшееся сегнетоэлектричество проявляет себя в других свойствах кристалла, например, в характерном для квантовых параэлектриков температурном поведении диэлектрической проницаемости, отклоняющееся от классического закона Кюри-Вейса и описываемое теорией Барретта. О таком косвенном наблюдении [2] квантового параэлектричества в NaMnF<sub>3</sub>, сообщалось ра-

нее в ПерсТ [3].  $\text{NaMnF}_3$  был выбран среди других фтороперовскитов так как он имеет минимальный фактор толерантности Гольдшмидта  $t = 0.78$ . В этом случае сегнетоэлектрическая мода становится конкурентоспособной с другими видами неустойчивости кристаллической решетки перовскита. вом диапазоне [1], (рис. 1а) в  $\text{NaMnF}_3$  намечается сегнетоэлектрическая неустойчивость относительно сегнетоэлектрического перехода: частота нижней границы зоны поглощения значительно уменьшается с температурой и достигает минимума при температуре антиферромагнитного упорядочения  $T_N$  [1].

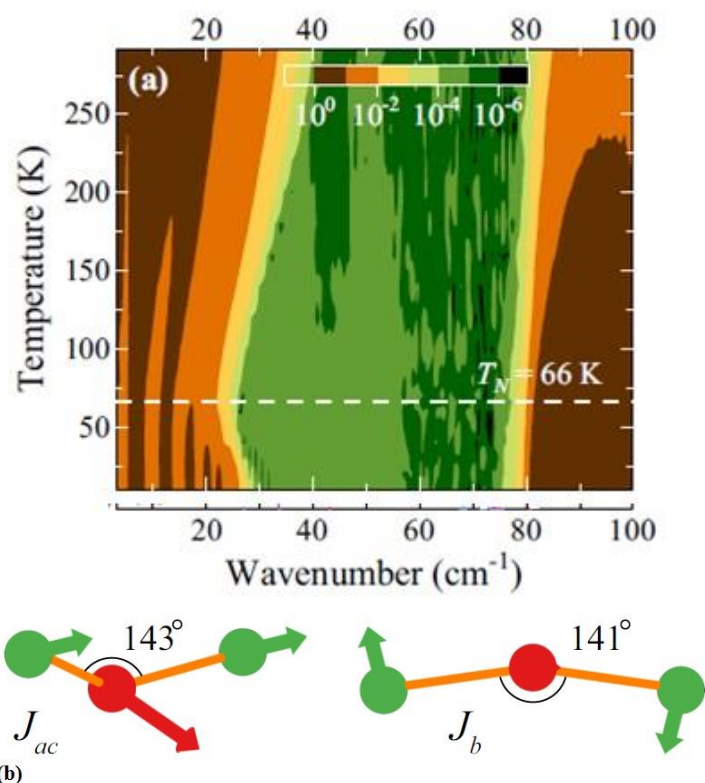


Рис.1. а - температурная карта спектров пропускания в терагерцовом диапазоне для  $\text{NaMnF}_3$ : минимальная частота левой границы зеленой области соответствует температуре Нееля  $T_N = 66$  К; б - схематическое изображение механизма взаимодействия мягкой фононной моды и спиновой подсистемы, при котором полярная мода колебаний решетки модулирует величину обменного интеграла  $J_{ac}$  за счет изменений угла связей и расстояний между атомами в цепочке Mn-F-Mn. В случае другого обменного взаимодействия ( $J_b$ ) взаимное расположение этих трех ионов остается практически неизменным. Зеленым цветом показаны магнитные ионы марганца, красным ионы лиганда (фтора) [1].

Последнее обстоятельство свидетельствует о сильном взаимодействии мягкой полярной фо-

нонной моды с магнитной подсистемой (ранее проявлявшейся в виде гигантского магнитодиелектрического эффекта [2]). Эти наблюдения и позволяют называть данный материал виртуальным мультиферроиком. В качестве механизма связи между колебаниями решетки и магнетизма авторы [1] предлагают динамическую модуляцию сверхобменного взаимодействия, когда колебания решетки приводят к изменению обменного интеграла (рис. 1б).

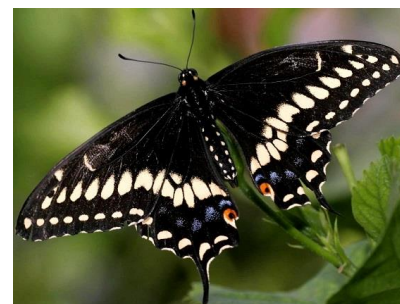
А. Пятаков

1. R.M. Dubrovin et al., *Phys. Rev. B* **101**, 180403(R) (2020).
2. R.M. Dubrovin et al., *Phys. Rev. B* **98**, 060403(R) (2018).
3. [ПерсТ 25, вып. 19/20, с. 4 \(2018\)](#).

## ДЛЯ ПРАЗДНОГО УМА

### Чёрные бабочки. Служение науке и немного поэзии

Сразу уточним – речь идет не о полностью чёрных бабочках. Нет, лишь о том, что часть их крыльев имеет глубокий чёрный цвет – возможно, для того, чтобы подчеркнуть яркую



окраску остальных чешуек. “Чернота, окрыленная светом” – так писал Арсений Тарковский, сравнивая в своем стихотворении прекрасную черноволосую женщину с “бабочкой чёрной и белой”, что “в моё залетела жильё”... Окраска чешуек может быть пигментной (чёрный и коричневый цвет придает пигмент меланин) и структурной (оптической), зависящей от дифракции и интерференции света на элементах структуры. Чешуйки состоят из двух пластин, верхняя из которых ребристая, с квазипериодическими отверстиями. От отверстий на поверхности вглубь, к нижней пластине, уходят заполненные воздухом каналы.

Бабочки со структурной окраской – любимый объект изучения не только энтомологов и нанотехнологов, но даже поэтов. В иронических стихах Николая Олейникова “Служение науке” есть такие строчки: “Я увеличиваю бабочку увеличительным стеклом — Строенье бабочки меня интересует”.

Конечно, в наши дни служители науки пользуются не лупой, а современными электронными микроскопами, которые позволяют получить много интересной и полезной информации. Например, было показано, что чешуйки голубых переливчатых бабочек *Morpho* имеют структуру инвертированного опала, а зеленых бабочек *Callophrus rubi* состоят из гироидных наноструктур с небольшим количеством пигмента. Это позволило создать новые материалы – сверкающие супергидрофобные полимерные пленки и гироидные наноструктуры с регулируемым оптическими свойствами [1]. Чёрные бабочки *Pachliopta aristolochiae* из семейства парусников тоже уже помогли нанотехнологам – подсказали, как можно улучшить тонкопленочные солнечные батареи [2].

Однако в этой работе не изучали различия в структуре очень чёрных и обычных чёрных чешуек. Кроме того, рассматривали не отражение, а поглощение света, попавшего в каналы, в глубине которых находился меланин. Авторы нового исследования [3] решили сравнить микро/наноструктуру очень чёрных чешуек разных видов бабочек из семейств парусников и нимфалид. Контрольными образцами служили чешуйки обычного черного и коричневого цвета некоторых бабочек. На рис. 1 приведены SEM изображения структур очень чёрных (отмечены \*), обычных чёрных (В, I) и коричневых (F, L) чешуек. Квазипериодические отверстия на верхней ребристой пластине чешуек отличаются по форме и размеру.

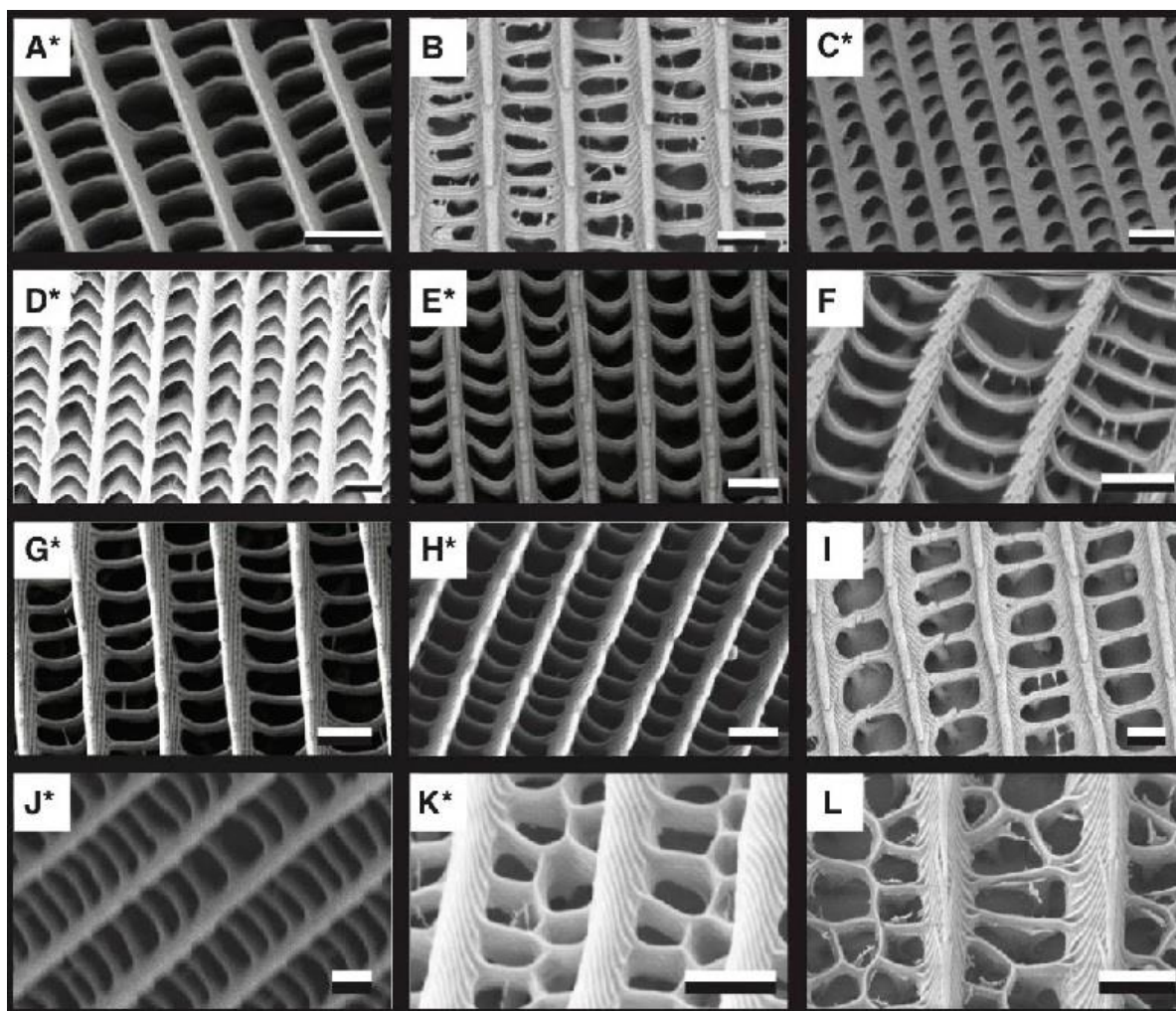


Рис. 1. SEM изображения, показывающие разнообразие структур черных чешуек бабочек видов: (A) *Catonephele antinoe*, (B) *Catonephele numilia* female, (C) *Catonephele numilia* male, (D) *Eunica chlorocroa*, (E) *Euploea dufresne*, (F) *Euploea midamus*, (G) *Euploea klugi*, (H) *Heliconius doris*, (I) *Heliconius ismenius*, (J) *Napeocles jucunda*, (K) *Trogonoptera brookiana* male, (L) *Trogonoptera brookiana* female. Звездочкой отмечены ультрачёрные чешуйки. Шкала везде 1 мкм.

Например, у бабочек из семейства нимфалид ультрачёрные чешуйки имеют отверстия в форме шеврона (*Eunica chlorocroa* D\*), прямоугольные отверстия 500x330 нм (*Catonephele antinoe* A\*, *Catonephele numilia* male C\* и *Heliconius doris* H\*), прямоугольные отверстия 750x500 нм (*Euploea dufresne* E\* и *Euploea klugi* G\*). Только у бабочек из семейства парусников *Trogonoptera brookiana* отверстия очень черных чешуек самца (K\*) напоминают соты, хотя ранее полагали, что эффективное поглощение света обеспечивает именно такая ячеистая структура. Отверстия у черных и коричневых чешуек тоже могут быть прямоугольными, как, например, у самки *Catonephele numilia* (B) или похожими на соты как у самки *Trogonoptera brookiana* (L).

Таким образом, исследования [3] показали, что степень черноты чешуек не зависит от формы и размера отверстий. Внимательно изучив структуру чешуек, авторы пришли к выводу, что во всех ультрачёрных образцах есть два характерных элемента – продольные крутые гребни (ребра) и прочные, широкие, уходящие вглубь перегородки-опоры. В контрольных коричневых и черных образцах эти перегородки мелкие, слабо выраженные (рис. 2).

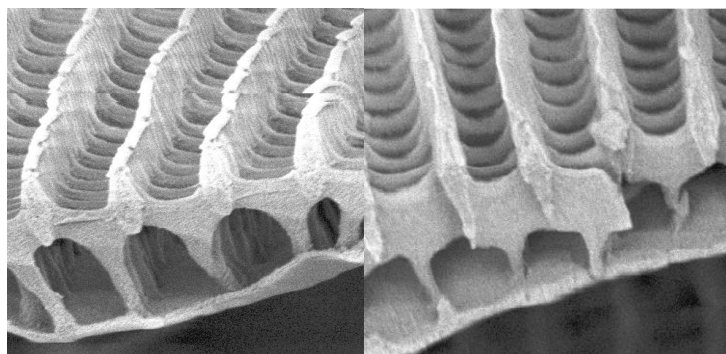


Рис. 2. Структура перегородок: слева – у чешуек обычного черного цвета *Catonephele numilia* female (B на рис.1), справа – у чешуек очень черного цвета *Catonephele numilia* male (C\* на рис. 1).

Уникальная структура с большой площадью поверхности обеспечивает минимальное отражение и максимальное поглощение. Результаты моделирования с помощью метода конечных разностей во временной области (основного метода для изучения различных оптических свойств) подтвердили, что эти два элемента структуры являются ключевыми для снижения отражательной способности. При удалении или ребер, или внутренних перегородок отражение увеличивается на порядок. Большая площадь

поверхности у ультрачёрных чешуек увеличивает поглощение света меланином, имеющимся в структуре. Однако моделирование показало, что специфические оптические свойства меланина не являются критическими, достаточно любого поглощающего вещества.

Замечательная 3D структура ультрачёрных чешуек приводит к тому, что даже покрытые золотой пленкой для SEM исследований они сохраняют свой цвет (рис. 3), а вот черные или коричневые становятся отражающими.

Отражательная способность ультрачёрных бабочек при нормальном падении света достигает 0.06%. Это довольно близко к Vantablack, одному из самых черных материалов, синтезированному из углеродных нанотрубок. Он поглощает 99.965% падающего света, тогда как самый черный уголь – лишь 96%. Результаты, полученные в работе [3], могут быть полезны для синтеза прочных, но, по меньшей мере, в 5 раз более тонких, чем Vantablack, материалов, необходимых для улучшения действия телескопов, фотоэлементов, и даже для маскировки вооружения и военной техники от радаров.



Рис. 3. Ультрачёрная часть крыла бабочки, покрытая золотом.

Сейчас лето, и мы можем любоваться разными бабочками и удивляться не только их уникальной структуре, но и необычайной красоте. “По чьей подсказке – и так кладутся краски?” размышлял в своем знаменитом стихотворении “Бабочка” И. Бродский.

И далее там же:

...

*На крылышках твоих  
зрачки, ресницы —  
красавицы ли, птицы —  
обрывки чьих,  
скажи мне, это лиц,  
портрет летучий?*

...

*Кто был тот ювелир,  
что, бровь не хмуря,  
нанес в миниатюре  
на них тот мир...*

*О. Алексеева*

1. [ПерсТ 23, вып. 17, с.2 \(2016\).](#)
2. [ПерсТ 24, вып. 23/24, с.1 \(2017\).](#)
3. *A.L.Davis et al., Nature Commun. 11, 1294 (2020)..*

## КОНФЕРЕНЦИИ

**Международная онлайн-конференция  
“Исследование сегнетоэлектрических  
материалов российскими учеными.  
Столетие открытия  
сегнетоэлектричества”(СЭ-100)  
17-19 августа 2020 г.**

Конференция СЭ-100 является дополнительной и не отменяет ранее объявленной конференции ВКС, которая будет проведена в Екатеринбурге в традиционном режиме в августе 2021 года. Таким образом, проведение СЭ-100 в онлайн режиме позволит членам сегнетоэлектрического сообщества России участвовать в профильной конференции в 2020 году и бесплатно опубликоваться в журнале *Ferroelectrics*, входящем в системы цитирования WoS и Scopus. Важно отметить, что в СЭ-100 будут также участвовать российские ученые, проживающие за рубежом.

На конференции будет представлено ограниченное количество приглашенных докладов (по 20 минут), а основная часть докладов будет представлена в стендовом виде. Язык докладов – русский.

Электронный адрес: [se-100@labfer.ru](mailto:se-100@labfer.ru)

Сайт конференции:

<https://nanocenter.urfu.ru/se-100>

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, М.Маслов, А.Пятаков

Выпускающий редактор: И.Фурлетова

Адрес редакции: 119296 Москва, Ленинский проспект, 64