КАЗАНСКИЙ ФИЗИКО-ИМЕНИ Е. К. ЗАВОЙСКОГО

ЕЖЕГОДНИК

министерство науки и высшего образования рф федеральный исследовательский центр «казанский научный центр российской академии наук»

# КАЗАНСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ИМЕНИ Е. К. ЗАВОЙСКОГО



том 21 2022

> ФИЦПРЕСС ИЗДАТЕЛЬСТВО ФИЦ КАЗНЦ РАН

УДК 006.16(471.41)(09)+53(06) ББК 22.3e(2) $\pi$ +22.3 $\pi$ 54(2 Poc. $\pi$ 47) К14

К14 Казанский физико-технический институт имени Е. К. Завойского. Ежегодник. Том 21. – Казань: ФИЦ КазНЦ РАН, 2022. 207 с.

ISSN 2782-4780

Под общей редакцией К. М. Салихова и С. М. Хантимерова

Редакторы-составители В. К. Воронкова, Т. П. Гаврилова

#### Редакционная коллегия

В. Ф. Тарасов (председатель), В. К. Воронкова (зам. председателя), Р. М. Баязитов, Р. М. Ерёмина, В. С. Лобков, Р. Ф. Мамин, Н. И. Нургазизов, И. В. Овчинников, В. Ю. Петухов, Ю. В. Садчиков,

А. Л. Степанов, Н. М. Сулейманов, Г. Б. Тейтельбаум, И. А. Файзрахманов, Я. В. Фаттахов, А. В. Шкаликов

#### Печатается по решению

Учёного совета Казанского физико-технического института им. Е. К. Завойского – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр Российской академии наук".

Очередной том Ежегодника представляет информационные и статистические материалы, отражающие деятельность КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН в 2021 году. В секции "Научные сообщения" представлены результаты научных исследований по актуальным вопросам химической физики, квантовой оптики и информатики, физики конденсированного состояния, а также другим тематикам, соответствующим направлениям научной деятельности института.

© КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН, 2022

© Обложка Аксёнов И.А., 2022

Ответственный редактор О. Б. Яндуганова Редакторы С. М. Ахмин, В. К. Воронкова, С. Г. Львов, Л. В. Мосина Технический редактор С. Г. Львов

Издательство ФИЦ КазНЦ РАН 420029, Казань, Сибирский тракт, 10/7 Лицензия № 0325 от 7 декабря 2000 года

Подписано в печать 12.05.2022 Формат 60х90/8. Бумага мелованная Гарнитура Times. Печать офсетная Тираж 100 экз.

#### Предисловие редактора

Прошедший 2021 год оказался богатым на события.

Не оправдались наши ожидания, что к концу 2021 года наступит конец всем ограничениям, связанным с пандемией. Летом наступило послабление, но осенью масштабы инфекции вирусом превзошли рекорды предыдущего года. Затянувшиеся ограничения привели к тому, что мы довольно хорошо освоили общение, дискуссии, научные конференции в заочном формате, онлайн. Мы увидели и убедились, что даже в условиях ограничений из-за пандемии можно реализовать сотрудничество между учёными, разделёнными большими расстояниями. Я уверен, что накопленный положительный опыт заочного общения останется с нами и после того, когда все ограничения времён пандемии будут сняты. Думаю, форматы научных встреч, конференций претерпят серьёзные изменения.

Весьма серьёзные события произошли в прошедшем году в нашем физтехе и нашем Федеральном центре. Руководитель Казанского физтеха проф. РАН Алексей Алексеевич Калачёв был избран нами, поддержан Президиумом РАН и утверждён Министерством науки и образования РФ директором Федерального исследовательского центра "Казанский научный центр РАН". Это сделало необходимым выборы нового руководителя Казанского физтеха. Мы успешно справились и с этой задачей. Руководителем физтеха мы избрали Сергея Мансуровича Хантимерова. Убеждён, наши коллеги успешно стартовали на своих новых должностях. И у всех нас вместе впереди большая работа.

Наши достижения в 2021 году довольно подробно описаны в этом Ежегоднике. Я хочу отметить только один из результатов. В нашем институте был создан анод литий-ионного аккумулятора на основе нанопористого германия, сформированного имплантацией ионами серебра. Этот результат вошёл в число важнейших достижений Отделения физических наук РАН в отчёте академика-секретаря Отделения за 2021 год.

Особо хочу отметить, что мы весьма успешно провели ежегодную конференцию "Современные достижения магнитного резонанса" и церемонию вручения Международной премии имени Е. К. Завойского. В 2021 году премию разделили проф. Йорг Врахтруп (Германия) и проф. Сергей Васильевич Демишев (Россия). Из-за пандемии Йорг не смог приехать на церемонию вручения в Казань. Сергей Васильевич принял личное участие, и вся церемония вручения премии прошла в праздничной обстановке. Я уверен, что при первой возможности проф. Йорг Врахтруп приедет в Казань, и мы будем иметь удовольствие пообщаться с ним очно, показать ему Казань.

Наш Ежегодник — это летопись института. Это ответственная работа. Одним из сложных аспектов этой работы является то, что в создании летописи участвует много сотрудников института. Несмотря на дополнительные сложности, связанные с ограничениями пандемии, Ежегодник-21 подготовлен к печати в срок и качественно.

Подготовить выпуск Ежегодника – это очень большая работа. И эту работу, как всегда весьма квалифицированно, выполнили В. К. Воронкова, Т. П. Гаврилова, С. Г. Львов, О. Б. Яндуганова, С. М. Ахмин, Л. В. Мосина.

Всем, кто принял участие в подготовке Ежегодника, большое спасибо.

#### Слово руководителя

#### Глубокоуважаемые коллеги!

Перед вами очередной выпуск Ежегодника КФТИ, в котором традиционно нашли отражение достигнутые научные результаты и наиболее важные события, произошедшие в жизни института за прошедший год. 2021 год, как и предыдущий, оказался непростым. И это связано как с пандемией коронавируса, вакцинацией всего населения, так и теми ограничениями, которые они привнесли в работу нашего коллектива: сложность, а порой и невозможность поездок на конференции, переход на дистанционный режим работы и прочие. Несмотря на объективные трудности, институт успешно функционировал в течение года, а коллектив не просто справился с поставленными перед ним задачами, но достиг больших успехов и одержал очередные победы. Мы полностью выполнили запланированные работы в рамках государственного задания, при реализации грантов, научных проектов и договоров, в том числе мегагранта. На фоне отступающей пандемии на высочайшем уровне были проведены все запланированные конференции в гибридном формате, который позволил совместить очное и заочное участие всех желающих. Значимым событием стало расширение приборной базы института, в том числе были поставлены и введены в эксплуатацию спектрофлуориметр Horiba Fluorolog, позволяющий измерять спектры возбуждения, спектры и кинетику люминесценции от субнаносекундного диапазона до минут для жидких, твёрдых образцов и порошков, а также напылительная установка MBE machine, позволяющая выращивать высококачественные тонкоплёночные кристаллические структуры с наивысшей степенью чистоты.

В 2021 году были проведены первые обсуждения проекта создания Центра академической науки для полноценной реализации научного потенциала всего ФИЦ КазНЦ РАН. Предполагается, что такой Центр будет включать в себя как научно-технологические корпуса, оснащённые оборудованием мирового уровня, так и жилищно-социальный сектор. Одним из основных объектов научной инфраструктуры нового Центра академической науки должен выступить ФизТехКластер, сформированный на базе научного потенциала нашего института.

2021 год стал годом больших кадровых изменений в КФТИ как в составе научных подразделений, так и среди административно-управленческого персонала, что потребовало значительных изменений в формате работы и взаимодействия различных служб. В связи с этим хочется надеяться, что 2021 год стал отличной возможностью продолжить свои успешные начинания и прекрасным шансом для тех, кто решил начать всё сначала.

Бесспорным вдохновителем новых дел для всех сотрудников служит всегда полный энтузиазма научный руководитель института академик Кев Минуллинович Салихов, который в 2021 году отметил свой 85-летний юбилей. Поздравить Кева Минуллиновича пришло большое количество гостей, и председатель Госсовета Республики Татарстан Фарид Мухаметшин наградил юбиляра орденом Дружбы ("Дуслык") за особые заслуги в укреплении международного авторитета Республики Татарстан.

С учётом вышесказанного можно с уверенностью утверждать, что даже в условиях постоянно меняющихся обстоятельств, наши традиции и наш интерес к научной работе позволят выработать долгосрочную перспективу развития КФТИ как части всего российского и мирового научного сообщества, которую нам предстоит реализовать в ближайшие годы.

#### Содержание

#### Структура института

9 Структура института

#### Важнейшие события года

12 Новое руководство КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН и ФИЦ КазНЦ РАН

#### Важнейшие результаты года

- 13 Признание заслуг
- 14 Важнейшие результаты исследований 2021 года
- 17 Итоги конкурса научных работ сотрудников КФТИ 2021 года

#### Научные сообщения

- 18 Создание анода литий-ионного аккумулятора на основе нанопористого германия, сформированного имплантацией ионами серебра Т. П. Гаврилова, С. М. Хантимеров, Я. В. Фаттахов, В. И. Нуждин, В. Ф. Валеев, Д. А. Коновалов, Н. М. Сулейманов, А. Л. Степанов
- 23 Квантовое хеширование на однофотонных состояниях с орбитальным угловым моментом Д. А. Турайханов, Д. О. Акатьев, А. А. Калачёв
- 27 Метод генерации световых импульсов различной формы на основе эффекта Тальбота Р. Н. Шахмуратов
- 30 Термоиндуцированное изменение магнитных свойств планарных CoNi микрочастиц, сформированных на поверхности монокристаллического ниобата лития
  - Д. А. Бизяев, А. А. Бухараев, Н. И. Нургазизов, А. П. Чукланов
- 36 Самосборка дипептидов L-фенилаланил-L-лейцин и L-лейцил-L-фенилаланин по данным атомно-силовой микроскопии А. С. Морозова, С. А. Зиганшина, Е. О. Кудрявцева, А. А. Бухараев
- 40 ЭПР-исследование содержания оксида азота и меди в гиппокампе крыс после моделирования геморрагического инсульта и травмы головного мозга
  - $\Gamma$ .  $\Gamma$ . Яфарова, В. В. Андрианов, Л. В. Базан, В. С. Июдин, X. Л. Гайнутдинов
- 44 Изучение спиновой динамики диметаллофуллерена  $Sc_2@C_{80}(CH_2Ph)$  *Р. Б. Зарипов, Ю. Е. Кандрашкин*

- 48 Усиление интеркомбинационных переходов хромофора за счёт резонансного переноса энергии на удалённый спин Ю. Е. Кандрашкин
- 50 Молекулярная модель протекторного влияния трегалозы на перенос электрона в комплексах фотосистемы 1, основанная на гипотезе о различной адсорбции трегалозы на белке и принципе Ле Шателье-Брауна А. А. Суханов, К. М. Салихов
- 55 Новое об особенностях проявления спинового обмена в спектрах ЭПР растворов парамагнитных частиц в условиях насыщения К. М. Салихов
- 61 ЭПР-спектроскопия примесных ионов  $Yb^{3+}$  в монокристаллах синтетического форстерита  $Mg_2SiO_4$  В. Ф. Тарасов, А. А. Суханов, К. М. Салихов
- 67 Исследование методом ЭПР слоистых перовскитоподобных оксидов  $Sr_2TiO_4$ , легированных La и Cu Р. М. Ерёмина, И. В. Яцык, Т. П. Гаврилова, А. А. Суханов
- 71 Магнитные свойства людвигита Mn<sub>1.39</sub>Co<sub>1.61</sub>BO<sub>5</sub> Д. В. Попов, И. В. Яцык, Т. П. Гаврилова, В. А. Шустов, Р. М. Ерёмина
- 75 Широкополосная ЭПР-спектроскопия и релаксация ионов  $Tm^{3+}$  в кристалле  $PbGa_2S_4$  Г. С. Шакуров, Р. Б. Зарипов
- 78 Электрические свойства композиционного материала на основе углеродных нанотрубок и эпоксидной смолы, отверждённого в электрическом поле Р. Р. Гарипов, С. Г. Львов, С. М. Хантимеров, Д. А. Коновалов, Н. М. Сулейманов
- 83 Коррекция турбулентности атмосферного канала связи на длинах волн видимого диапазона на основе биморфного зеркала Д. А. Турайханов, А. В. Шкаликов
- 87 Мобильный спектрометр комбинационного рассеяния для измерения геохимических маркеров на нефтяных месторождениях М. Ф. Галяутдинов, К. И. Герасимов, Н. В. Курбатова, А. С. Сергеев
- 91 Модификация поверхности имплантированного ионами серебра монокристаллического германия некогерентными импульсами света А. Л. Степанов, Я. В. Фаттахов, С. М. Хантимеров, В. И. Нуждин, Д. А. Коновалов, Б. Ф. Фаррахов, А. М. Рогов, В. Ф. Валеев
- 97 Формирование слоёв нанопористого Ge имплантацией ионами Ag<sup>+</sup> при различных температурах облучаемых монокристаллических подложек *c*-Ge
  - А. Л. Степанов, С. М. Хантимеров, В. И. Нуждин, В. Ф. Валеев, А. М. Рогов, Д. А. Коновалов, Т. Г. Гаврилова
- 104 Оптические свойства наночастиц Pt в  $SiO_2$ , формируемых методом ионно-стимулированного осаждения А. Л. Степанов, И. А. Файзрахманов
- 108 Цифровое устройство для измерения поверхностного сопротивления четырёхзондовым методом Д. А. Коновалов, В. И. Нуждин, А. Л. Степанов
- 112 Механизм увеличения параметра решётки тонких плёнок, формируемых методом ионно-стимулированного осаждения *Н. М. Лядов, И. А. Файзрахманов*

115	Исследование механоактированного глюконата кальция методом ЭПР в X- и W-диапазоне
	М. М. Ахметов, Г. Г. Гумаров, Р. Б. Зарипов, В. Ю. Петухов
118	Квантово-химические расчёты в исследовании конформации
	ү-облучённого глюконата кальция
	А. Р. Гафарова, Г. Г. Гумаров, М. М. Бакиров, Р. Б. Зарипов,
	М. Ю. Волков, В. Ю. Петухов
123	Влияние мощного ионного пучка на оптические свойства
	эпитаксиальных слоёв GaN на подложке сапфира
	Р. И. Баталов, Г. А. Новиков, Р. М. Баязитов
128	Организация гибридных мероприятий в КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН

### Д. А. Коновалов, В. А. Богомолов, Р. Р. Гарипов

#### Аспиранты и молодые учёные

134 Аспиранты и молодые учёные

#### Персоналии

135	Кев Минуллинович Салихов. К 85-летию со дня рождения
139	Репортаж с торжественного заседания, посвящённого 85-летию
	К. М. Салихова
142	Правительственные телеграммы, поступившие в адрес
	К. М. Салихова
143	Светлана Александровна Лучкина. К 90-летию со дня рождения
	И.В. Овчинников, Г.И. Фалина
144	Резеда Саитовна Атнагулова. К 90-летию со дня рождения
	Д. В. Ильматова
145	Ада Наумовна Спиваковская. К 80-летию со дня рождения
	Г. И. Фалина
146	Александр Евгеньевич Усачёв. К 70-летию со дня рождения
	В. К. Воронкова, С. А. Мигачёв, Л. В. Мосина
148	Нина Георгиевна Куркина. К 70-летию со дня рождения
	В. Ф. Тарасов, В. К. Воронкова, Р. М. Ерёмина
149	Ирина Петровна Сиразетдинова. К 70-летию со дня рождения
	Д. В. Ильматова
150	Памяти Евгения Ивановича Штыркова. К 85-летию со дня рождения
	Н. В. Курбатова, А. В. Лукин, С. А. Моисеев
154	Памяти Масгута Мазитовича Шакирзянова.
	К 70-летию со дня рождения
	С. А. Мигачёв, Р. М. Ерёмина
156	Памяти Натальи Евгеньевны Домрачевой.
	К 70-летию со дня рождения
	В. Е. Воробьёва, М. С. Груздев
157	Памяти Веры Алексеевны Роль-Шиляевой
	Х. Л. Мухтасарова
158	Памяти Виталия Владимировича Самарцева
	Т. Г. Митрофанова, А. А. Калачёв

#### Научно-организационная деятельность

162	О работе Учёного совета
	В. К. Воронкова
165	XII Международный симпозиум по фотонному эху и когерентной спектроскопии (ФЭКС-2021), посвящённый памяти профессора
	Виталия Владимировича Самарцева, и XXV Юбилейная
	международная молодёжная научная школа "Когерентная оптика
	и оптическая спектроскопия" (КООС-2021)
	А. А. Калачёв, К. Р. Каримуллин, Т. Г. Митрофанова
168	Международная конференция "Modern Development of Magnetic
	Resonance (MDMR2021)"
	В. К. Воронкова
171	Международная премия им. Е. К. Завойского 2021
	Л. В. Мосина
172	Журнал "Applied Magnetic Resonance"
	Л. В. Мосина
173	"EPR newsletter" и вызовы коронавируса 2.0
	Л. В. Мосина
175	Премия им. М. Л. Блатта 2021
	В. Н. Лисин
176	Репортаж с торжественного заседания, посвящённого проводам
	Старого и встрече Нового 2022 года

#### СМИ о сотрудниках института

А. С. Морозова, Р. Р. Гарипов

179	Алексей Калачёв: Сделать вклад науки в развитие республики
	весомым
180	Вручение Международной премии имени Е. К. Завойского 2021 г.
180	Фарид Мухаметшин поздравил учёного-физика Кева Салихова
	с 85-летним юбилеем
182	"На таких людях держится страна": в Казани поздравили
	Кева Салихова с 85-летием

#### Цифры и факты

183	2021 год в цифрах
184	Темы государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН, выполняемые
	КФТИ им. Е. К. Завойского
184	Проекты, финансируемые на конкурсной основе
186	Публикации
191	Участие сотрудников института в преподавательской деятельности
193	Конференции, организованные КФТИ и при участии КФТИ
203	Участие в конференциях
206	Гости института



#### Дирекция

Руководитель института
Калачёв Алексей Алексевич,
Заслуженный деятель науки РТ, профессор РАН,
д.ф.-м.н.;
Хантимеров Сергей Мансурович, к.ф.-м.н. (с 05.03.2021)

Зам. руководителя по научной работе Мамин Ринат Файзрахманович, д.ф.-м.н.

Начальник службы по комплексному обслуживанию и ремонту зданий, сооружений, инж. систем Оладошкин Юрий Владимирович

Учёный секретарь Воронкова Виолета Константиновна, Заслуженный деятель науки РТ, д.ф.-м.н.

#### Научный руководитель института

Салихов Кев Минуллинович, действительный член РАН и АН РТ, Заслуженный деятель науки РФ, проф., д.ф.-м.н.

#### Учёный совет

технический секретарь

Калачёв Алексей Алексеевич, д.ф.-м.н.,

председатель Тарасов Валерий Фёдорович, д.ф.-м.н., зам. председателя Бухараев Анастас Ахметович, д.ф.-м.н., член-корр. АН РТ Вавилова Евгения Леонидовна, к.ф.-м.н. Воробьёва Валерия Евгеньевна, к.ф.-м.н. Воронкова Виолета Константиновна, д.ф.-м.н. Ерёмина Рушана Михайловна., д.ф.-м.н. Мамин Ринат Файзрахманович, д.ф.-м.н. Никифоров Виктор Геннадьевич, к.ф.-м.н. Салихов Кев Минуллинович, д.ф.-м.н., действительный член РАН и АН РТ Тагиров Ленар Рафгатович, д.ф.-м.н. Таланов Юрий Иванович, д.ф.-м.н. Тейтельбаум Григорий Бенционович, д.ф.-м.н. Файзрахманов Ильдар Абдулкабирович, д.ф.-м.н. Фаттахов Яхъя Валиевич, к.ф.-м.н. Хантимеров Сергей Мансурович, к.ф.-м.н. Хайбуллин Рустам Ильдусович., к.ф.-м.н. Шакуров Гильман Султанович, д.ф.-м.н. Шахмуратов Рустэм Назимович, д.ф.-м.н. Курбатова Надежда Васильевна,

#### Научные подразделения

#### Отдел химической физики

Лаборатория физики и химии поверхности Руководитель: член-корр. АН РТ, Заслуженный деятель науки РТ, проф., д.ф.-м.н. Бухараев Анастас Ахметович; к.ф.-м.н. Нургазизов Нияз Ильгизович (с 01.02.2021)

Лаборатория спиновой физики и спиновой химии Руководитель: Заслуженный деятель науки РТ, д.ф.-м.н. Воронкова Виолета Константиновна

Лаборатория радиоспектроскопии диэлектриков Руководитель: Заслуженный деятель науки РТ, д.ф.-м.н. Ерёмина Рушана Михайловна

Лаборатория углеродных наноструктур и композитных систем

Руководитель: Заслуженный деятель науки РТ, д.ф.-м.н. Сулейманов Наиль Муратович

Лаборатория молекулярной радиоспектроскопии Руководитель: Заслуженный деятель науки РФ и РТ, проф., д.ф.-м.н. Овчинников Игорь Васильевич

#### Отдел когерентной и нелинейной оптики

Лаборатория нелинейной оптики Руководитель: академик РАЕН, Заслуженный деятель науки РФ и РТ, проф., д.ф.-м.н. Самарцев Виталий Владимирович; к.ф.-м.н. Шкаликов Андрей Викторович (c 20.07.2021)

Лаборатория быстропротекающих молекулярных проиессов

Руководитель: к.ф.-м.н. Лобков Владимир Сергеевич

Лаборатория квантовой оптики и информатики Руководитель: Заслуженный деятель науки РТ, д.ф.-м.н. Моисеев Сергей Андреевич

Группа нанооптики и наноплазмоники Руководитель: д.ф.-м.н. Степанов Андрей Львович

#### Отдел радиационных воздействий на материалы

Лаборатория радиационной физики Руководитель: Заслуженный деятель науки РТ, д.ф.-м.н. Файзрахманов Ильдар Абдулкабирович

Лаборатория радиационной химии и радиобиологии Руководитель: Заслуженный деятель науки РТ, проф., д.ф.-м.н. Петухов Владимир Юрьевич; к.ф.-м.н. Гумаров Габдрауф Габдрашитович (c 08.11.2021)

Лаборатория интенсивных радиационных воздействий

Руководитель: Заслуженный деятель науки РТ, д.ф.-м.н. Баязитов Рустэм Махмудович: к.ф.-м.н. Баталов Рафаэль Ильясович (с 01.10.2021)

#### Отдел физики перспективных материалов

Лаборатория проблем сверхпроводимости и спинтроники Руководитель: Заслуженный деятель науки РТ, проф., д.ф.-м.н. Тейтельбаум Григорий Бенционович

Лаборатория физики ферроиков и функциональных материалов Руководитель: д.ф.-м.н. Мамин Ринат Файзрахманович

Лаборатория моделирования физико-механических процессов и систем имени С. К. Черникова Руководитель: к.т.н. Садчиков Юрий Викторович

Лаборатория методов медицинской физики Руководитель: к.ф.-м.н. Фаттахов Яхъя Валиевич

Лаборатория физического приборостроения Руководитель: к.ф.-м.н. Садыков Марат Фердинандович

Лаборатория квантовой оптики в алмазах Руководитель: проф. Техасского А&М университета Хеммер Филип Роберт

#### Научно-вспомогательные подразделения

Группа информационной безопасности, телекоммуникационных и сетевых технологий Руководитель: Хисамов Артур Рауфович

Отдел криогенной техники

Начальник: Арсланов Ильгиз Альбертович

Научно-техническая библиотека

Заведующая: Фалина Гульшат Эльгизовна

Научно-организационный отдел Руководитель: учёный секретарь

д.ф.-м.н. Воронкова Виолета Константиновна

#### Прочие подразделения

Приёмная

Секретарь директора:

Губайдуллина Альфия Закировна

Канцелярия

Заведующая: Куркина Нина Георгиевна

Бухгалтерия

Главный бухгалтер: Гусева Раиса Рафаиловна

Финансово-экономическая группа Руководитель (главный экономист): Голенева Валентина Михайловна;

Хабибуллина Валентина Ивановна (с 01.07.2021)

Административно-управленческий персонал

Инженер по ОТ и ТБ:

Хлебникова Альбина Фердинандовна; Вед. специалист по гос. закупкам:

Авхадиева Нина Васильевна (до 11.07.2021)

Отдел кадров

Начальник: Мухтасарова Халима Лутфулловна

Служба по комплексному обслуживанию и ремонту

зданий, сооружений, инж. систем

Руководитель: Оладошкин Юрий Владимирович

# важнейшие события года

#### Новое руководство КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН и ФИЦ КазНЦ РАН

Важным событием для КФТИ стали изменения в руководстве института и Федерального исследовательского центра "Казанский научный центр РАН". В начале 2021 года был объявлен конкурс на замещение должностей руководителей обособленных структурных подразделений ФИЦ КазНЦ РАН; 18 февраля состоялось заседание конкурсной комиссии, на котором руководителем КФТИ – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН из двух заявленных кандидатур был избран к.ф.-м.н. Сергей Мансурович Хантимеров, и далее утверждён в должности руководителя приказом ФИЦ КазНЦ РАН от 5 марта 2021 года сроком на 4 года.

25 марта 2021 года состоялись выборы директора ФИЦ КазНЦ РАН. По итогам выборов с большим перевесом победителем стал доктор физико-математических наук, профессор РАН Алексей Алексевич Калачёв. 27 июля 2021 вышел приказ Министерства науки и высшего образования РФ об утверждении Алексея Алексевича Калачёва в должности директора ФИЦ КазНЦ РАН с 23 июля 2021 г. по 22 июля 2026 г. сроком на 5 лет.

Коллектив института желает успехов А. А. Калачёву и С. М. Хантимерову в развитии Федерального исследовательского центра "Казанский научный центр РАН" и КФТИ, соответственно.



Руководитель КФТИ — обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН к.ф.-м.н. С. М. Хантимеров.



Директор ФИЦ КазНЦ РАН, профессор РАН А. А. Калачёв.

# важнейшие результаты года

#### Признание заслуг

В 2021 году доктор физико-математических наук, академик РАН и АН РТ, руководитель научного направления "Физика" Федерального исследовательского центра "Казанский научный центр Российской академии наук" Кев Минуллинович Салихов награждён орденом "Дуслык".

Орденом "Дуслык" награждаются граждане за особые заслуги в укреплении международного авторитета Республики Татарстан, дружбы и сотрудничества между Республикой Татарстан и иностранными государствами, другими субъектами Российской Федерации, за значительный вклад в развитие экономических, торговых, научных, технических, социальных, культурных связей и промышленного потенциала, эффективной инвестиционной, благотворительной и общественной деятельности, способствующих процветанию Республики Татарстан (Закон РТ "О государственных наградах Республики Татарстан" в редакции Закона РТ от 25.04.2015 N 31-3PT, статья 8).

Награждение К. М. Салихова орденом "Дуслык" – это признание его значительного вклада в укрепление международного авторитета Республики Татарстан, дружбы и сотрудничества между Республикой Татар-

стан и мировым научным сообществом. Этому много примеров. Отметим, что более 30 лет успешно издаётся международный журнал "Applied Magnetic Resonance", журнал, который был создан по инициативе К. М. Салихова, ежегодно вручается международная премия



имени Е. К. Завойского, учреждённая по инициативе К. М. Салихова, которая получила признание в мировом научном сообществе. Ежегодно проходит в Казани международная конференция "Modern Development of Magnetic Resonance", в которой участвуют специалисты в области магнитного резонанса почти со всех континентов земного шара.



Председатель Госсовета Республики Татарстан Фарид Хайруллович Мухаметшин награждает Кева Минуллиновича Салихова орденом "Дуслык".

#### Рушана Михайловна Ерёмина

Почётного звания "Почётный работник науки и высоких технологий Российской Федерации" удостоена доктор физико-математических наук Рушана Михайловна Ерёмина за большой вклад в формирование физических основ создания новых типов функциональных материалов и устройств с заданными характеристиками, подготовку научных кадров и активную общественную деятельность.

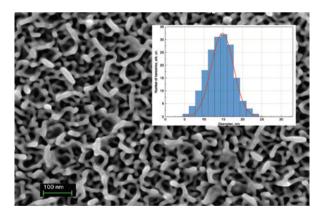


#### Важнейшие результаты исследований 2021 года

1.

Создание анода литий-ионного аккумулятора на основе нанопористого германия, сформированного имплантацией ионами серебра.

Этот результат вошёл в список достижений ОФН РАН в 2021 году (отчёт академика-секретаря на общем собрании ОФН РАН 19.04.22).



**Рис. 1.** Изображение, полученное на сканирующем электронном микроскопе, поверхности нанопористого германия и гистограмма распределения диаметров нанонитей по размерам.

Аннотация. Впервые методом низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами серебра подложки монокристаллического германия с последующим отжигом импульсами некогерентного света сформированы губчатые слои нанопористого германия, состоящие из переплетающихся нанонитей. Полученные нанопористые

слои, используемые в качестве анода литий-ионного аккумулятора, в процессе его многократной зарядки/разрядки ионами лития в электролите демонстрируют высокую кулоновскую эффективность (>97%) после первого цикла и сохранение 79.5% своей ёмкости после 1000 циклов. Электрохимические исследования показывают сохранение длительной работоспособности созданного электрода без его механических разрушений.

#### Публикации:

- Stepanov A.L., Farrakhov B.F., Fattakhov Ya.V., Rogov A.M., Konovalov D.A., Nuzhdin V.I., Valeev V.F.: Incoherent-light pulse annealing of nanoporous germanium layers formed by ion implantation // Vacuum 186, 110060 (2021)
- Stepanov A.L., Khantimerov S.M., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Rogov A.M.: Formation of nanoporous Ge layers by ion implantation at different temperatures of c-Ge substrate // Vacuum 194, 110552 (2021)
- 3. Gavrilova T.P., Khantimerov S.M., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Rogov A.M., Stepanov A.L.: Formation of nanoporous germanium layers with various morphology by ion implantation for anodes of lithium-ion batteries // Proceedings of the 14th International Conference "Interaction of radiation with solids", Minsk, Belarus, Sept. 21–24, 2021. P. 424–428.

*Исполнители*: Гаврилова Т.П., Хантимеров С.М., Фаттахов Я.В., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Коновалов Д.А., Степанов А.Л. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН).

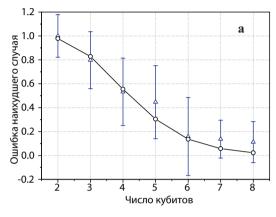
Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-79-10216).

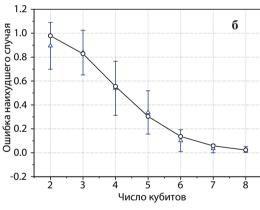
Направление ПФНИ – Физические науки – 1.3.2.5 Физика нано- и гетероструктур, мезоскопика.

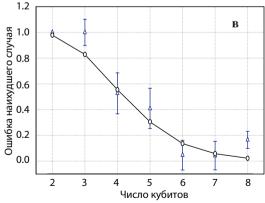
#### 2.

Квантовое хэширование на однофотонных состояниях с орбитальным угловым моментом

Аннотация. Впервые реализовано квантовое хеширование на основе последовательности однофотонных кубитов с использованием кодирования через орбитальный угловой момент. Экспериментально проверена стойкость квантовой хеш-функции к коллизиям в зависимости от количества используемых кубитов. Получено хорошее согласие теории







**Рис. 1.** Сравнение экспериментальных и теоретических коэффициентов ошибок для наихудшего сценария и различных базовых состояний ОУМ. Кружки показывают теоретические значения, а треугольники экспериментальные значения для случаев: **a** L=1; **б** L=2; **в** L=3.

и эксперимента для различных состояний орбитального углового момента (ОУМ) фотонов, что открывает возможность мультиплексирования в различных вычислительных и криптографических сценариях.

На рис. 1 показано сравнение экспериментальных и теоретических коэффициентов ошибок для наихудшего сценария проверки квантового хеша и различных базовых состояний ОУМ.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 19-19-00656. Публикация:

Turaykhanov D.A., Akat'ev D.O., Vasiliev A.V., Ablayev F.M., Kalachev A.A.: Quantum hashing via single-photon states with orbital angular momentum // Phys. Rev. A **104**, iss. 5, 052606 (2021)

Исполнители: Турайханов Д.А., Акатьев Д.О. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Васильев А.В. (КФУ), Аблаев Ф.М. (КФУ), Калачёв А.А. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН).

Направление ПФНИ 1.3.5.2. Перспективные методы оптических квантовых вычислений и квантовых коммуникаций.

3.

Ионно-лучевой синтез ферромагнитных сплавов палладия с железом и наблюдение в них спинодального распада

Аннотация. Впервые путём имплантации быстрых ионов железа в эпитаксиальные плёнки палладия реализован синтез бинарных сплавов  $Pd_{(1-x)}Fe_x$ , где значение x определяется дозой имплантации и лежит в диапазоне 0.01-0.10. Показано [1], что имплантированная примесь железа находится в форме раствора замещения в кристаллической структуре палладия. Имплантация ионов железа в матрицу палладия индуцирует переход его в ферромагнитное состояние при низких температурах (см. рис. 1а). При этом магнитные параметры ионно-синтезированных сплавов определяются как дозой имплантации железа, так и режимами последующего термического отжига за счёт пространственного перераспределения атомов железа во время отжига (поддержано расчётами их первых принципов [2]). В отличие от подобных плёнок бинарных сплавов Pd-Fe, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, ионно-синтезированные сплавы проявляют две характерные особенности. Первой особенностью является существенно меньшее значение величины коэрцитивного поля, что важно для практических приложений ионно-синтезированных сплавов в сверхпроводящей спинтронике (рис. 1б). Вторая особенность – это формирование многофазной слоистой магнитной структуры (спинодальный распад) в имплантированных Fe плёнках Pd, что подтверждается наблюдением множества пиков ферромагнитного резонанса [1]. Спинодальный распад в имплантированных плёнках Pd на слои с определёнными равновесными значениями концентрации железа - ин-

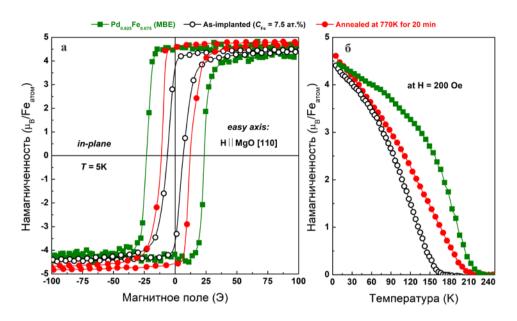


Рис. 1. Петли магнитного гистерезиса (а) и термомагнитные кривые (б) для имплантированной железом плёнки палладия (значение  $x \cong 7.5$  ат.%) как до (- $\circ$ -), так и после (- $\bullet$ -) термического отжига в вакууме при 770 К в течение 20 мин. Для сравнения представлены магнитные кривые (- $\blacksquare$ -) для тонкоплёночного бинарного сплава  $Pd_{0.925}Fe_{0.075}$ , полученных методом МЛЭ.

тригующее наблюдение для пары Pd и Fe, обычно считающейся полностью взаимно растворимой в бинарных смесях при x ниже 10 атомных процентов.

#### Публикации:

- Gumarov A.I., Yanilkin I.V., Yusupov R.V., Kiiamov A.G., Tagirov L.R., Khaibullin R.I.: Iron-implanted epitaxial palladium thin films: Structure, ferromagnetism and signatures of spinodal decomposition // Materials Letters 305, art. number 130783 (2021)
- 2. Piyanzina I., Gumarov A., Khaibullin R., Tagirov L.: Ab initio investigation of impurity ferromagnetism in the Pd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> alloys: concentration and position dependences // Crystals **11**, iss. 10, art. number 01257 (2021)

Исполнители: Хайбуллин Р.И., Валеев В.Ф. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Гумаров А.И. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН, КФУ), Гумарова И.И., Лядов Н.М., Нуждин В.И., Тагиров Л.Р. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Юсупов Р.В., Янилкин И.В. (КФУ).

Исследование выполнено в рамках гранта РФФИ  $N_{\rm P}$  20-02-00981.

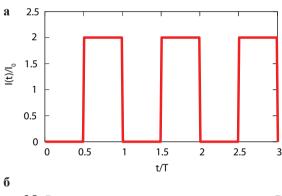
Направления ПФНИ: 1.3.2.10. Физическое материаловедение и физика дефектов; Физика магнитных явлений, магнитные материалы и структуры, спинтроника.

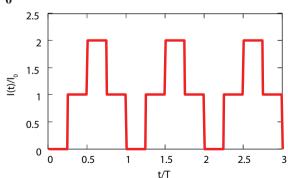
4.

Метод генерации импульсов различной формы на основе эффекта Тальбота

Аннотация. Предложен метод генерации импульсов, в основе которого лежит периодическая фазовая модуляция непрерывного излучения, создающая гребенчатую структуру в спектре излучения. Фазовая фильтрация

такого излучения через среду с дисперсией групповых скоростей приводит к возникновению импульсов разнообразной формы. Предложенный метод позволяет создавать оптоэлектронные системы высокой интеграции для обработки информации.





**Рис. 1.** а Формирование прямоугольных импульсов при периодической модуляции фазы непрерывного излучения после пропускания через среду с дисперсией групповых скоростей с дробным параметром Тальбота 1/4. **6** Дробный параметр Тальбота равен 1/8. Импульсы в последнем случае приобретают многоступенчатую структуру. I(t) — интенсивность излучения,  $I_0$  — интенсивность излучения на входе в управляющую систему, T — период фазовой модуляции.

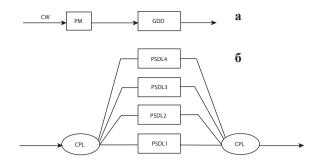


Рис. 2. а В предложенной схеме непрерывное излучение стабилизированного лазера пропускается через электрооптический модулятор, который осуществляет модуляцию фазы излучения (PM – phase modulation). Затем это излучение проходит через среду с дисперсией групповых скоростей (GDD - group delay dispersion circuit). 6 Предлагается заменить GDD системой связанных волноводов разной длины и с разным набегом фазы излучения в каждом пути излучения, расщеплённого на делителях (CPL – couplers).

#### Публикация:

Shakhmuratov R.: Generation of pulses from periodically sawtooth phase-modulated CW laser field using the temporal fractional Talbot effect // IEEE Journal of Lightwave Technology 40, no. 7, 1895–1901 (2022)

Исполнитель: Шахмуратов Р.Н. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН). Направление ПФНИ: 1.3.5. Оптика и лазерная физика; 1.3.5.3. Волоконная оптика, оптическая связь, оптическая информатика.

Госзадание по теме "Развитие спиновой физики, спиновой химии и спиновой технологии. Спинтроника сверхпроводящих и магнитных топологических систем. Разработка физических принципов квантовой информатики. Когерентная и нелинейная оптика" AAAA-A18-118030690040-8

#### Итоги конкурса научных работ сотрудников КФТИ 2021 года

В рамках ежегодной итоговой конференции КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН проведён конкурс научных работ за 20201 год.

По итогам конкурса в области фундаментальных исследований победителями стали три работы (работы получили одинаковое количество голосов).

- Шахмуратов Р.Н.: Метод генерации импульсов различной формы на основе эффекта Тальбота.

- Тарасов В.Ф., Суханов А.А.: ЭПР-спектроскопия примесных ионов Yb3+ в монокристаллах форстерита  $(Mg_2SiO_4)$ .
- Турайханов Д.А., Акатьев Д.О., Васильев А.В., Аблаев Ф.М., Калачёв А.А.: Квантовое хеширование на однофотонных состояниях с орбитальным угловым моментом.



# Создание анода литий-ионного аккумулятора на основе нанопористого германия, сформированного имплантацией ионами серебра

Т. П. Гаврилова, С. М. Хантимеров, Я. В. Фаттахов, В. И. Нуждин, В. Ф. Валеев, Д. А. Коновалов, Н. М. Сулейманов, А. Л. Степанов

Лаборатория радиоспектроскопии диэлектриков, лаборатория физического приборостроения, лаборатория радиационной физики, лаборатория методов медицинской физики, лаборатория физики углеродных наноструктур и композитных систем, лаборатория нанооптики и наноплазмоники

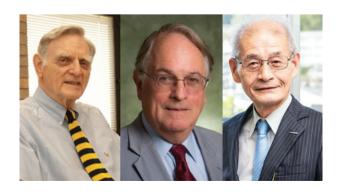
Впервые методом низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами  $Ag^+$  и  $Co^+$  подложки монокристаллического c-Ge сформированы слои нанопористого Ge, состоящие из переплетающихся нанонитей и трёхмерной сетчатой структуры, соответственно. Показано, что нанопористые слои могут эффективно использоваться в качестве анода Li-ионного аккумулятора. В процессе заряда/разряда ионами  $Li^+$  созданные аноды демонстрируют высокую кулоновскую эффективность (>97%) после первого цикла и сохранение своей ёмкости после 1000 циклов на уровне 79.5 и 81.3% для Ag:PGe и Co:PGe, соответственно.

#### Введение

В настоящее время на практике прилагаются активные усилия для реализации эффективных способов хранения энергии. В данном контексте, в 2019 году за изобретения элементов литий-ионных батарей (аккумуляторов, далее ЛИА) американскому физику Джону Гуденафу из университета Техаса в Остине (США), британскому химику Стенли Уиттингэму из университета Бингемтона (США) и японскому химику Акире Йошино из университета Мейдзё (Япония) (рис. 1) была присуждена Нобелевская премия по химии. В основе работы ЛИА лежат электрохимические реакции взаимодействия Li с различными материалами. При разрядке батареи Li окисляется и в форме катиона движется к катоду, а при зарядке под действием приложенного напряжения происходит обратный процесс — Li перемещается к аноду.

ЛИА играют важную практическую роль из-за их высокой энергетической ёмкости, высокой удельной мощности, длительного срока службы при циклических процессах зарядки/разрядки, низкого саморазряда и др. Кроме того, их использование оказывается наиболее

эффективным способом хранения энергии для широкого спектра портативных устройств, таких как мобильные телефоны, ноутбуки и другая цифровая электроника. При этом массовое использование ЛИА в более крупногабаритных устройствах, например в гибридных электромобилях и чисто электрических транспортных средствах, несколько ограниченно, поскольку при их эксплуатации требуется от двух до пяти раз большая плотность энергии, чем может предложить существующая технология (150 Вт·ч/кг) [1]. Повышение плотности энергии ЛИА



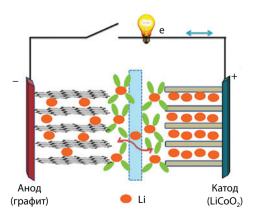
**Рис. 1.** Лауреаты Нобелевской премии по химии 2019 года: Д. Гуденаф, С. Уиттингэм и А. Йошино (слева направо).

doi: 10.52670/annuphystech\_2022\_01

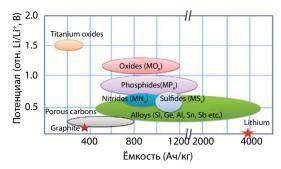
может быть достигнуто путём поиска и разработки совершенных технологий получения новых материалов для анода и катода — электродов большой ёмкости.

Как подробно обсуждается в обзоре [1], в настоящее время графит является наиболее используемым материалом при коммерческом производстве анодов ЛИА благодаря его востребованным характеристикам, таким как постоянный и низкий рабочий потенциал по сравнению с Li, малая стоимость и долгий срок эксплуатации. Однако в процессе зарядки графитового анода (рис. 2) интеркалирование лития приводит к образованию связи только одного Li<sup>+</sup>-иона с шестью атомами углерода, в результате чего достигается стехиометрия LiC<sub>6</sub> и, таким образом, максимальная энергетическая ёмкость анода составляет не более 372 мА·ч/г. Кроме того, скорость диффузии Li<sup>+</sup> в графите является относительно невысокой, порядка от  $10^{-9}$  до  $10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с [1]. Следовательно, существует необходимость в поиске и замене графитовых анодов на другие материалы с более высокой энергетической ёмкостью. При этом отметим, что непосредственно сам металлический Li обладает одной из самых высоких энергетических ёмкостей (3860 мА·ч/г) среди современных анодных материалов (рис. 3), однако проблема безопасности не позволяют использовать Li в качестве анода из-за образования на нём дендритных структур, которые своим появлением вызывают короткое замыкание между анодом и катодом.

Теоретические оценки показывают [1], что существенно более высокими ёмкостными характеристиками по сравнению с графитовым анодом в ЛИА могут обладать элементы IV группы периодической таблицы химических элементов, такие как Si, Ge, Sn и др. (рис. 3). При этом Ge является одним из наиболее интересных кандидатов, поскольку, вследствие высокой растворимости Li, Ge способен эффективно накапливать Li в своём объёме, достигая значений энергетической ёмкости до 1384 и  $1620~{\rm MA\cdot ч/r}$  при образовании сплавов  ${\rm Li_{15}Ge_4}$  и  ${\rm Li_{22}Ge_5}$ , соответственно [2]. Повышенная диффузионная подвижность  ${\rm Li^+}$  обеспечивает эффективность обратимой реакции литирования/делитирования [2]. При этом узкая



**Рис. 2.** Схематическое представление механизма интеркаляции/деинтеркаляции Li при зарядке/разрядке ЛИА [1].



**Рис. 3.** Схематическое изображение показателей энергетической ёмкости различных активных анодных материалов для ЛИА [1].

запрещённая зона (0.67 эВ при T = 300 K) обеспечивает для Ge преимущественную электронную проводимость по сравнению с другими элементами IV группы.

Тем не менее, при использовании Ge в качестве анода ЛИА возникают серьёзные проблемы, связанные с его механическим разрушением и деградацией вследствие критического увеличения объёма материала (~246% для  $Li_{15}Ge_4$  и ~370% при полном литировании  $Li_{22}Ge_5$ ) при его циклическом процессе зарядки/разрядки [3]. В работе [4] перечислены практические способы для снижения механических напряжений и предотвращения появления структурных разрушающих дефектов в анодах, основным из которых является использование наноструктуированного Ge в виде наночастиц [2], нанонитей [4], нанотрубок [5], тонких плёнок [6], нанопор (PGe) [7] и т.д. В настоящей работе основное внимания уделено слоям РGe, содержащим нанонити Ge. Улучшение в сохранности анодов из наноматериалов объясняется их лёгкой адаптацией к деформации, а также формированием коротких путей диффузии при транспорте электронов и ионов Li в этих наноструктурированных электродах [3]. Кроме того, подобные наноструктуры Ge характеризуются большой удельной поверхностью, что также повышает эффективность процесса литирования/делитирования.

Дополнительно для повышения электронной проводимости наноструктурированного Ge при использовании в аноде ЛИА в научной литературе предлагается использовать особенные гибридные наноматериалы, которые помимо основного активного материала Ge содержат в своей структуре проводящие переходные металлы, например, Cu [8], Au [9], Sn [10] и др. В частности, в работе [11] было показано, что на слоях PGe с наночастицами Ag, синтезированных химическим разложением сплава GeAgAl, наблюдается повышенная электропроводность относительно исходного PGe. При этом установлено, что Ag не оказывает побочного влияния на протекание процесса литирования/делитирования. Помимо PGe добавки Ag используются и в других анодных материалах ЛИА, например, Si [12], Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [13] и т.д.

Для получения анодов ЛИА из PGe используются различные химические технологии, такие как электро-химическое осаждении из раствора [14], химическое осаждение из паровой фазы на структуры стеклянных

опалов [15], восстановление GeO<sub>2</sub> газообразным H<sub>2</sub> [16] и др. Определённый интерес представляет собой физический способ получения слоёв PGe для анода ЛИА методом имплантации подложек c-Ge ионами  $Ge^+$ , в результате которого формируются слои PGe в виде пчелиных сот [17]. Помимо этого, установлено, что, используя имплантацию ионами переходных металлов, можно получать слои PGe различной морфологической структуры [18]. В том числе была продемонстрирована возможность образования губчатых слоёв PGe, состоящих из нанонитей Ge, (Ag:PGe) с помощью высокодозовой низкоэнергетической имплантацией подложек c-Ge ионами  $Ag^+$ . При этом в губчатых слоях PGe формируются наночастицы Ад. Поэтому в предлагаемой работе для оценки возможности использования слоёв Ag:PGe в качестве анода ЛИА была проведена имплантация германия ионами Ag<sup>+</sup>. Для сравнительного эксперимента также были сформированы сетчатые PGe структуры имплантацией ионами Co<sup>+</sup>.

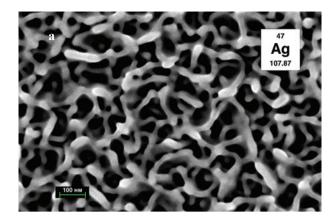
#### Методика эксперимента

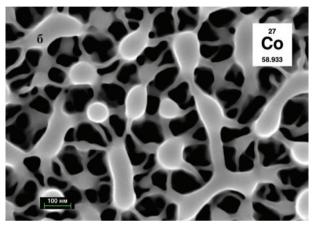
В качестве подложек для ионной имплантации использовались гладкие полированные монокристаллические пластины c-Ge толщиной 150 мкм с кристаллографической ориентацией (111). Имплантация проводилась ионами  $\mathrm{Ag^+}$  с энергией E=30 кэВ и  $\mathrm{Co^+}$  с E=40 кэВ при дозе  $D=1.3\cdot10^{16}$  ион/см² и плотности тока в ионном пучке J=5 мкА/см² на ионном ускорителе ИЛУ-3 при нормальном угле падения пучка ионов на поверхность подложек. Наблюдения морфологии поверхности образцов выполнялись на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss) при ускоряющем напряжении 5 кэВ и плотности тока 300 пА.

Электрохимические исследования слоёв Ag:PGe и Co:PGe для оценки их использования в качестве анода ЛИА проводились гальваностатическим методом в трёхэлектродной электрохимической ячейке при комнатной температуре при использовании патенциостата BioLogic VSP. В качестве противоэлектрода и электрода сравнения использовались пластины металлического Li, а электролита – раствор LiPF $_6$  в этиленкарбонате (ЭК) и диметилкарбонате (ДМК) (1.0 M LiPF $_6$  в ЭК/ДМК = 50/50 (об./об.). Размер рабочего электрода составлял 0.2×1 см. Гальваностатистические профили напряжения исследовались в диапазоне напряжений 0.01–2 В относительно Li/Li<sup>+</sup> при скорости заряда/разряда 0.2C.

#### Результаты и обсуждения

На рис. 4а приведено СЭМ-изображение образца Ag:PGe, из которого следует, что имплантированная поверхность представляет из себя слой пористой губчатой структуры, состоящей из переплетающихся аморфных нанонитей Ge со средним диаметром ~ 5 нм. Для образца Co:PGe (рис. 4б) пористая структура выглядит в виде трёхмерной сетки с





**Рис. 4.** СЭМ-изображение поверхности c-Ge, имплантированной различными ионами: **а** Ag $^+$  и **б** Co $^+$ .

тонкими аморфными нанонитями, в узлах пересечения которых локализованы Со-содержащие наночастицы.

Оценка профилей распределения примеси в образцах Ge для энергии ускорения 30 и 40 кэВ при ионной имплантации проводилась моделированием компьютерной программой SRIM-2011 (www.srim.org). Установлено, что в начальный период облучения в приповерхностной области Ge происходит накопление атомов металла с максимумом статистического распределения концентрации по гауссовой кривой на глубинах  $R_{\rm p}\sim 12$ —24 нм, а разброс пробега ионов от  $R_{\rm p}$  составляет  $\Delta R_{\rm p}\sim 6$ —15 нм. При этом толщина имплантированного слоя оценивается как  $R_{\rm p}+2\Delta R_{\rm p}$ , т.е. не превышает 55 нм.

На рис. 5а и б приведены гальваностатические кривые заряда/разряда слоёв Ag:PGe и Co:PGe, соответственно. Все образцы демонстрируют качественно схожие профили напряжения на первом цикле зарядки/разрядки в виде длинных плато около 200 и 500 мB, которые соответствуют внедрению и экстракции Li.

В соответствии с бинарной фазовой диаграммой системы Li-Ge [4] экспериментально обнаружено большое количество сплавов Li-Ge:  $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ , LiGe,  $\text{Li}_{11}\text{Ge}_6$ ,  $\text{Li}_9\text{Ge}_4$ ,  $\text{Li}_7\text{Ge}_2$ ,  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$  и  $\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$ . Фазовая эволюция Ge анодов при литировании/делитировании зависит от состояния материалов анода (кристалличность, размер наноструктур и свойства поверхности/интерфейса), скорости и глуби-

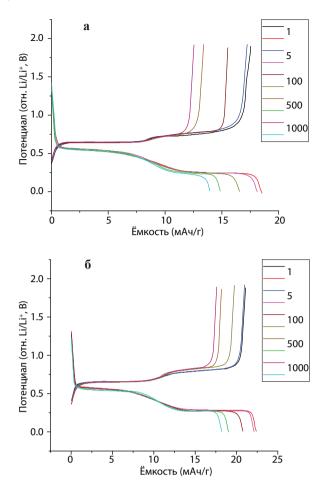
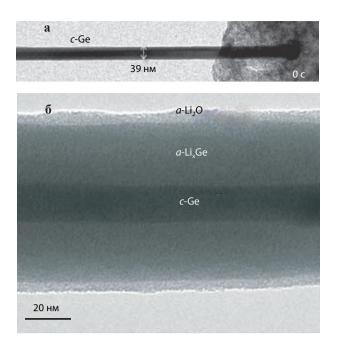


Рис. 5. Зарядно-разрядные кривые анода ЛИА на основе: а Ag:PGe, 6 Co:PGe для различного числа циклов.

ны литирования и используемых проводящих добавок и т.д. Li<sub>15</sub>Ge<sub>4</sub> обычно считают конечным продуктом литирования Ge. В литературе на основе анализа рентгеновской дифракции был предложен многоступенчатый механизм литирования ( $Ge \rightarrow Li_0Ge_4 \rightarrow Li_7Ge_2 \rightarrow Li_{15}Ge_4$ + Li<sub>22</sub>Ge<sub>5</sub>), количество ступеней в котором зависит от конкретной структуры Ge анода. Возможно, наличие на разрядной кривой (рис. 5) двух характерных плато может быть связано с присутствием в системе различных фаз соединения Li-Ge. В частности, в работе [3] для описания механизма литирования на химически синтезированных кристаллических нанонитях Ge с помощью просвечивающего микроскопа в реальном времени (*in-situ*) было продемонстрировано поверхностное диффузионное проникновение ионов Li в объём нанонитей Ge с образованием германида лития Li<sub>x</sub>Ge (рис. 6). В результате литирования образуется структура ядро-с-Ge/оболочка-Li, Ge, которая покрыта естественным оксидным тонким слоем ( $\sim$ 5 нм толщиной) c-Li<sub>2</sub>O.

Как видно из рис. 5, оба электрода показывают высокую кулоновскую эффективность более 97% после первого цикла и сохранение 79.5 и 81.3% своей ёмкости после 1000 циклов для Ag:PGe и Co:PGe, соответственно. Следует заметить, что реальная ёмкость анодов существен-



**Рис. 6.** ПЭМ-изображение в различных масштабах, демонстрирующее диффузионное проникновение Li в объём отдельной нанонити Ge с образованием соединения Li, Ge в процессе литирования [3].

но выше, принимая во внимание участие в процессах литирования/делитирования именно имплантированного слоя, а не всего объёма образца. Для подтверждения эффективности вклада именно от имплантированного слоя будут проведены дополнительные исследования.

#### Заключение

Таким образом, в настоящей работе показа принципиальная возможность создания анодов ЛИА на основе слоёв Ag:PGe и Co:PGe, состоящих из наннонитей Ge, сформированных на подложке c-Ge имплантацией ионами Ag $^+$  и Co $^+$ , соответственно. Электрохимические исследования процессов литирования/делитирования демонстрируют сохранение работоспособности созданных электродов без существенных механических разрушений вплоть до 1000 циклов заряда/разряда.

#### Литература

- Goriparti S., Miele E., De Angelis F., Di Fabrizio E., Zaccaria R.P., Capiglia C.: J. Power Sources 257, 421–443 (2014)
- Ke F.-S., Mishra K., Jamison L., Peng X.-X., Ma S.-G., Huang L., Sun S.-G., Zhou X.-D.: Chem. Commun. 50, 3713–3715 (2014)
- 3. Liu Y., Zhang S., Zhu T.: Chem. Electro. Chem. 1, 706-713 (2014)
- 4. Liu X., Wu X.-Y., Chang B., Wang K.-X.: Energy Storage Materials **30**, 146–169 (2020)
- Park M.-H., Cho Y., Kim K., Kim J., Liu M., Cho J.: J. German Chem. Soc. 1, 9647–9650 (2011)
- Graetz J., Ahn C.C., Yazami R., Fultz B.: J. Electrochem. Soc. 151, A698–A702 (2004)
- Ocon J.D., Kim J.W., Uhm S., Mun B.S., Lee J.: Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 6333–6338 (2013)

- 8. Hwa Y., Park C.-M., Yoon S., Sohn H.-J.: Electrochimica Acta 55, 3324-3329 (2010)
- 9. Yu Y., Yan C., Gu L., Lang X., Tang K., Zhang L., Hou Y., Wang Z., Chen M.W. Schmidt O.G., Maier J.: Adv. Energy Mater. 3, 281-285
- 10. Kim M.G., Cho J.: J. Electrochem. Soc. 156, A277-A282 (2009)
- 11. Zhou J., Huang P., Hao Q., Zhang L., Liu H., Xu C., Yu J.: Chin. J. Chem. **39**, 2881–2888 (2021)
- 12. Hao Q., Zhao D., Duan H., Zhou Q., Xu C.: Nanoscale 7, 5320-5327 (2015)
- 13. Liu Z., Zhang N., Wang Z., Sun K.: J. Power Sources 205, 479-482 (2012)
- 14. Gavrilin I.M., Kudryashov Y.O., Kuz'mina A.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Emets V.V., Volkov R.L., Dronov A.A., Borgardt N.I., Gavrilov S.A.: J. Electroanalyt. Chem. 888, 115209-1-115209-11 (2021)
- 15. Song T., Jeon Y., Samal M., Han H., Park H., Ha J., Yi D.K., Choi J.-M., Chang H., Choi Y.-M., Paik U.: Energy Environ. Sci. 5, 9028-9033 (2012)
- 16. Mishra K., Liu X.-C., Ke F.-S., Zhou X.-D.: Composites Part B 163, 158-164 (2019)
- 17. Jones K.S., Yates B.R., Darby B.L.: Patent US № 0127580 A1 (2014)
- 18. Степанов А.Л., Нуждин В.И., Рогов А.М., Воробьев В.В.: Формирование слоёв пористого кремния и германия с металлическими наночастицами. Казань: ФИЦ КазНЦ РАН, 2019.

#### Квантовое хеширование на однофотонных состояниях с орбитальным угловым моментом

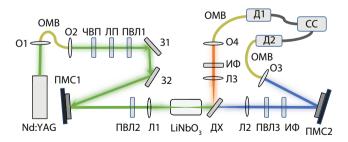
Д. А. Турайханов, Д. О. Акатьев, А. А. Калачёв

Отдел когерентной и нелинейной оптики, лаборатория нелинейной оптики

В этой статье мы создаём квантовый хеш через последовательность однофотонных состояний и реализуем его, используя кодирование орбитального углового момента. Мы экспериментально проверяем стойкость квантовой хеш-функции к коллизиям в зависимости от количества используемых кубитов. Основываясь на этих результатах, мы делаем вывод, что теоретические оценки подтверждены для различных базовых состояний орбитального углового момента и предлагаемый метод может быть полезен в вычислительных и криптографических сценариях. Возможность мультиплексирования различных базисов орбитального углового момента может сделать этот подход ещё более эффективным.

#### Введение

Хеширование широко используется во многих областях современной криптографии, таких как проверка целостности сообщений, цифровые подписи, снятие отпечатков пальцев и т.д. [1, 2]. Хеш-функция или функция свёртки - функция, осуществляющая преобразование данных большой длины в короткие хеш-коды, выполняемые определёнными алгоритмами. Хеширование — это процесс преобразования заданного ключа в другое значение. Многообещающее обобщение концепции криптографического хеширования в квантовой области - квантовое хеширование - было предложено в работе Ablayev F. M. [3]. При этом мы используем однофотонные кубиты, закодированные с помощью орбитального углового момента, которые образуют многообещающую платформу для оптических квантовых технологий [4]. В частности, они использовались в серии экспериментов по квантовой коммуникации в свободном пространстве [5, 6]. В

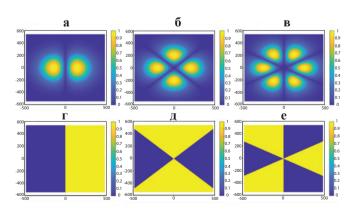


**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки. Nd:YAG— непрерывный лазер на длине волны 532 нм,  $\Pi$ MC1 — пространственный модулятор света PLUTO-2-NIR-011,  $\Pi$ MC2 — пространственный модулятор света PLUTO-2-TELCO-013,  $\Pi$  — линзы,  $\Pi$ MC3 — нелинейный кристалл,  $\Pi$ MC4 — интерференционные фильтры,  $\Pi$ MC5 — дихроичное зеркало,  $\Pi$ MC6 — однофотонный детектор видимого диапазона Perkin Elmer SPCM-AQR-14FC,  $\Pi$ MC7 — детектор ближнего  $\Pi$ MC8 диапазона IdQuantique ID210,  $\Pi$ MC7 — схема совпадений.

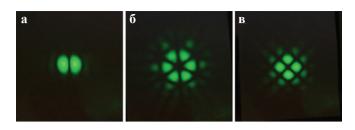
контексте квантового хеширования особенно стоит отметить два момента: возможность высокоскоростной передачи данных с помощью мультиплексирования на основе орбитального углового момента (ОУМ) [7–9] и возможность создания многомерных квантовых систем с использованием кодировки на ОУМ [10, 11]. Первый позволяет мультиплексировать квантовое хеширование, в то время как второй можно использовать для повышения его эффективности без запутывания. Здесь мы изучаем первую возможность и реализуем квантовую хеш-функцию с использованием последовательности однофотонных кубитов с разными значениями ОУМ.

#### Методика эксперимента

В нашем эксперименте используется коллинеарный режим спонтанного параметрического рассеяния (СПР), где имеет место сохранение ОУМ фотонов, это можно записать как:  $\ell_{\rm p} = \ell_{\rm s} + \ell_{\rm i}$ , где  $\ell_{\it n}$  – значение ОУМ для  $\it n$ -го фотона ( $\it n = \{ \rm p, s, i \} )$ ). Схема нашей экспериментальной установки представлена на рис. 1. Для накачки используется вторая



**Рис. 2.** Интенсивности (**a**–**B**) и фазы (**r**–**e**) мод ОУМ, соответствующие кубитам  $LG_{\ell}^{0} + LG_{-\ell}^{0}$ , где  $\ell=1,\,2,\,3$  соответственно.



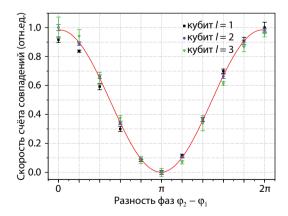
**Рис. 3.** Фотографии полученных кубитов; **a**  $\ell = 1$ ; **б**  $\ell = 2$ ; **в**  $\ell = 3$ .

гармоника YAG-лазера на длине волны 532 нм. Излучение лазера накачки заводится в одномодовое волокно (ОМВ) для фильтрации только одной пространственной моды ТЕМ00. Излучение, проходя через одномодовое волокно, изменяет свою поляризацию на произвольную, для восстановления линейной поляризации было установлены следующие оптические элементы: четырёхволновая пластинка (ЧВП), линейный поляризатор (ЛП), полуволновая пластинка (ПВЛ1).

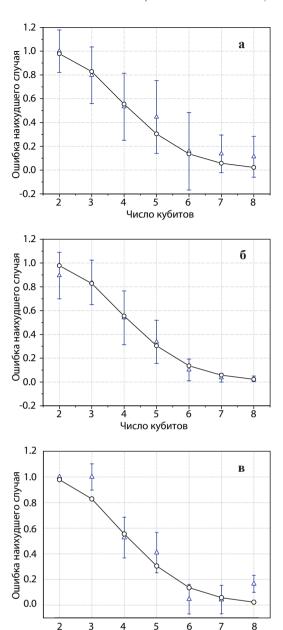
В данной работе мы приготавливаем однофотонные кубиты как суперпозицию двух мод Лагерра-Гаусса с ОУМ, используя пространственный модулятор света (ПМС1, Holoeye). В частности, мы сосредотачиваемся на равновзвешенных суперпозициях (кубиты), которые имеют вид:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\ell\rangle + \exp(i\varphi)|-\ell\rangle)$$
,

где  $|\ell\rangle$  обозначает однофотонное состояние, соответствующее  $LG_\ell^{\ 0}$ , а  $\phi$  – относительная фаза. В качестве основы приготовления суперпозиционных состояний ОУМ была взята методика, которая позволяет получать сгенерированные компьютером голограммы [12]. Были смоделированы интенсивности и фазы кубитов, состоящих из суперпозиции двух мод Лагерра-Гаусса (ЛГ), при этом радиальный индекс задавался равным нулю. Вид интенсивности и фазы показаны на рис. 2. А на рис. 3



**Рис. 4.** Скорость счёта совпадений как функция разности фаз  $\phi_2 - \phi_1$ . Сплошная линия — теоретическая зависимость, чёрные квадраты, синие круги, зелёные треугольники соответствуют  $\ell = 1, 2, 3$  соответственно.



**Рис. 5.** Сравнение экспериментальных и теоретических коэффициентов ошибок для наихудшего сценария и различных базовых состояний ОУМ. Чёрные кружки показывают теоретические значения, а синие квадраты экспериментальные значения для случаев: **a**  $\ell=1$ ; **б**  $\ell=2$ ; **в**  $\ell=3$ .

Число кубитов

показаны фотографии полученных кубитов, состоящих из суперпозиции двух мод ЛГ. Как видно из рис. 2 и 3, интенсивности смоделированных кубитов повторяют структуру полученных интенсивностей лазерного излучения. Таким образом данный способ позволяет приготавливать кубиты с хорошей точностью.

В нашем эксперименте используется схема, когда сигнальные фотоны детектируются при  $\ell_{\rm s}=0$ , а пространственная структура холостого фотона воспроизводит структуру поля накачки  $\ell_{\rm i}=\ell_{\rm p}$ . Холостые фотоны попадают на второй пространственный модулятор света (ПМС2, Holoeye), такая система позволяет нам измерять

пространственные состояния фотонов, используя метод выравнивания фазы [13].

#### Результаты и обсуждения

Чтобы проиллюстрировать подготовку и измерение таких состояний кубита для различных значений  $\ell$ , мы генерируем простую суперпозицию  $|\psi_1\rangle$  с  $\phi_1=0$ , используя ПМС1, и проецируем состояние холостых фотонов на состояние  $|\psi_1\rangle$  с  $\phi_2 \in [0, 2\pi]$  с использованием ПМС2, который обеспечивает выравнивание фазы для соответствующей суперпозиции мод Лагерра-Гаусса. На рис. 4 показана результирующая скорость счёта совпадений в зависимости от разности фаз, которая должна описываться как  $\cos^2[(\varphi_2 - \varphi_1)/2]$ . Мы ясно видим, что высокая видимость достигается для различных значений  $\ell$ , так что скорость счёта совпадений, близкая к нулю, наблюдается при проецировании на ортогональное состояние кубита (когда  $\phi_2 - \phi_1 = \pi$ ) независимо от значения ОУМ, и сдвига фазы из-за эффекта Гуи не наблюдается. Мы повторили ту же процедуру для кубитов  $\ell = 1, 2, 3.$ 

Далее мы тестируем протокол квантового хеширования. Мы создаем квантовый хеш некоторого неизвестного значения  $x_1$  как последовательность s одиночных фотонов в общем состоянии

$$|\psi_{j}(x)\rangle = |\psi_{1}(x)\rangle \otimes ... \otimes |\psi_{s}(x)\rangle$$

и мы проверяем, равно ли  $x_1$  некоторому предопределённому  $x_2$  или нет. Ожидается, что j-й кубит будет в состоянии

$$\left| \psi_j(x_1) \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left| \ell \right\rangle + \exp \left( i \frac{2\pi b_j x_1}{q} \right) \left| -\ell \right\rangle \right) ,$$

и мы выполняем измерение, которое проецирует  $|\psi_j(x_1)\rangle$  либо на  $|\psi_i(x_1)\rangle$  или на

$$\left|\psi_j'(x_2)\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left|\ell\right\rangle + \exp\left(\mathrm{i}\frac{2\pi b_j x_2}{q}\right)\right| - \ell\right) \ ,$$

которая ортогональна  $|\psi_j(x_2)\rangle$ . В нашем эксперименте, чтобы различать результаты  $x_1 = x_2$  ("да") и  $x_1 \neq x_2$  ("нет"), мы измеряем скорость счёта совпадений между сигнальным и холостым каналами. Щелчок детектора в первом канале означает, что второй фотон был приготовлен в состоянии  $|\psi(x_1)\rangle$ , а щелчок детектора во втором канале доказывает, что второй фотон, подготовленный в таком состоянии, успешно проецируется на состояние  $|\psi(x_2)\rangle$ .

Протокол начинается с этапа инициализации, на котором мы настраиваем скорость счёта совпадений для ответа "да"  $(x_1 = x_2)$ . Мы проводим около 100 измерений равных состояний  $|\psi(0)\rangle$  и  $|\psi(0)\rangle$  и вычисляем среднюю скорость счёта совпадений. Мы повторяем этот шаг

примерно 10 раз и выбираем минимальное значение в качестве границы между "да" и "нет". Это соответствует наихудшему сценарию, поскольку было бы легче спутать равные и неравные состояния. Затем мы выполняем протокол для q=512 и разных размеров хеша s от 2 до 8. Для s кубитов и |X|=q получаем вероятность инверсии, ограниченную  $\delta=2^s/q$ .

Для каждого кубита мы вычисляем среднюю скорость счёта совпадений при сравнении с состоянием  $|\psi(0)\rangle$ . Таким образом, отношение между этой величиной и нижней границей с этапа инициализации даёт нам статистическую оценку соответствия между этим состоянием и  $|\psi(0)\rangle$ , что соответствует вероятности ошибочного принятия неравных состояний.

На рис. 5 показано сравнение экспериментальных и теоретических коэффициентов ошибок для наихудшего сценария и различных базовых состояний ОУМ. Видно, что экспериментальные значения согласуются с теоретическим предсказанием независимо от значения ОУМ. Следовательно, мультиплексирование генерации и измерения квантовой хеш-функции возможно на основе состояний ОУМ.

#### Заключение

В ходе выполнения работ были смоделированы интенсивности и фазы кубитов, состоящих из суперпозиции двух мод Лагерра-Гаусса. Проведено сравнение эксперимента с теорией.

Числено получена скорость счёта совпадений в зависимости от разности фаз  $\phi_2 - \phi_1$ . Результаты сравнения данных показывают хорошее согласование теории с экспериментом.

В ходе проведения эксперимента были получены следующие характеристики источника одиночных фотонов. Скорость генерации пар фотонов с учётом потерь в оптической системе составила 176 кГц/мВт. Яркость источника составила 2790 пар/с/мВт. Эффективность предвещания, определяемая как отношение скорости счёта в холостом (объявленном) канале к скорости счёта в сигнальном (предвещающем) канале, оказалась равной 11%.

Работа выполнена в сотрудничестве с Ф.М. Аблаевым и А.В. Васильевым (Институт вычислительной математики и информационных технологий, КФУ) при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-19-00656.

#### Литература

- Lange T. Batch: NFS DJ Bernstein University of Illinois at Chicago & Technische Universiteit Eindhoven.
- Bellare M., Rogaway P. Introduction to modern cryptography, Ucsd Cse., V. 207, C. 207 (2005).
- 3. Ablayev F.M., Vasiliev A.V.: Laser Phys. Lett. 11, 2, 025202 (2013)
- Flamini F., Spagnolo N., Sciarrino F.: Rep. Prog. Phys. 82, 1, 016001 (2018)
- Vallone G., D'Ambrosio V., Sponselli A., Slussarenko S., Marrucci L., Sciarrino F., and Villoresi P.: Phys. Rev. Lett. 113, 6, 060503 (2014)

- 6. Krenn M., Fickler R., Fink M., Handsteiner J., Malik M., Scheidl T., Rupert U., Zeilinger A.: New J. Phys. 16, 11, 113028 (2014)
- 7. Wang J., Yang J.Y., Fazal I.M., Ahmed N., Yan Y., Huang H., ... and Willner A.E.: Nature Photonic 6, 488-496 (2012)
- 8. Huang H., Xie G., Yan Y., Ahmed N., Ren Y., Yue Y., ... and Willner A.E. (2014): Optics Lett. 39, 2, 197–200 (2014)
- 9. Lei T., Zhang M., Li Y., Jia P., Liu G.N., Xu X., Li Z., Min C., Lin J., Yu C., Niu H., Yuan X.: Light: Science & Applications 4, 3, e257-e257 (2015)
- 10. Sit A., Bouchard F., Fickler R., Gagnon-Bischoff J., Larocque H., Heshami K., Karimi E.: Optica 4, 9, 1006-1010 (2017)
- 11. Bouchard F., Heshami K., England D., Fickler R., Boyd R.W., Englert B.G., Karimi E.: Quantum 2, 111 (2018)
- 12. Bolduc E., Bent N., Santamato E., Karimi E., Boyd R.W.: Optics Lett. **38**, 18, 3546–3549 (2013)
- 13. Mair A., Vaziri A., Weihs G., Zeilinger A.: Nature 412, 6844, 313-316 (2001)

# Метод генерации световых импульсов различной формы на основе эффекта Тальбота

#### Р. Н. Шахмуратов

Отдел когерентной и нелинейной оптики, лаборатория нелинейной оптики

Предложен метод генерации импульсов, в основе которого лежит периодическая фазовая модуляция непрерывного монохроматического излучения, создающая гребенчатую структуру в его спектре. Фазовая фильтрация такого излучения через среду с дисперсией групповых скоростей приводит к возникновению импульсов разнообразной формы. Предложенный метод позволяет создавать оптоэлектронные системы высокой интеграции для обработки и передачи информации.

В последнее время большой интерес представляет развитие методов управления формой световых импульсов, частотой их следования, а также создание генераторов импульсов разнообразной формы из непрерывного излучения стабилизированного лазера, см. обзор [1]. В данной работе предложен метод генерации импульсов, в основе которого лежит периодическая фазовая модуляция непрерывного монохроматического излучения, создающая гребенчатую структуру в его спектре. Фазовая фильтрация такого излучения через среду с дисперсией групповых скоростей приводит к возникновению импульсов разнообразной формы. В основе метода лежит интерференция излучения, которая позволяет создавать оптоэлектронные системы высокой интеграции для обработки и передачи информации [2].

Периодическая модуляция фазы  $\varphi(t)$  непрерывного монохроматического излучения,  $E(t) = E_0 \exp[-\mathrm{i}\omega_\mathrm{r}t + \mathrm{i}kz + \mathrm{i}\varphi(t)]$ , с постоянной амплитудой  $E_0$ , частотой  $\omega_\mathrm{r}$  и волновым числом k обычно осуществляется с помощью пьезопреобразователя, на который подаётся периодическое напряжение. В данной работе рассмотрена периодическая пилообразная модуляция фазы

$$\varphi(t) = \Delta \sum_{n=0}^{+\infty} \left[ h_r(t - mT) + h_d(t - mT) \right], \tag{1}$$

$$h_{\rm r}(t) = \frac{t}{T - \tau} \left[ \theta(t) - \theta(t - T + \tau) \right],\tag{2}$$

$$h_{\rm d}(t) = \frac{T - t}{\tau} \left[ \theta(t - T + \tau) - \theta(t - T) \right],\tag{3}$$

где  $\theta(t)$  — ступенчатая функция Хевисайда, T — период изменения фазы,  $\Delta = \pi(1 - \tau/T)$  — индекс модуляции фазы (размах её изменения),  $\tau$  — временной интервал, в котором происходит быстрое падение фазы по линейному закону после медленного её роста тоже по линейному закону (см. рис. 1а).

Периодическая модуляция фазы  $\phi(t)$  приводит к тому, что спектр монохроматического излучения с частотой  $\omega_{\rm r}$  приобретает периодическую гребенчатую структуру с частотами  $\omega_{\rm r} \pm m\Omega$ :

$$E(t) = E_0 \exp(-i\omega_r t + ikz) \sum_{m = -\infty}^{+\infty} C_m \exp(im\Omega t) , \qquad (4)$$

$$C_m = \frac{1 + \exp[i\pi(2m - 1)\tau/T]}{i\pi(2m - 1)[1 + (2m - 1)\tau/T]}.$$
 (5)

где  $\Omega = 2\pi/T$  – частотный период гребёнки и  $m = 0,\pm 1,\pm 2...$ 

Рассмотрим среду, например оптическое волокно, в котором свет распространяется почти без потерь. Обычно в такой среде имеет место дисперсия показателя преломления  $n(\omega)$ , которая приводит к тому, что у разных спектральных компонент набеги фазы отличаются:

$$E(t) = E_0 \exp(-i\omega_r t + ikz) \sum_{m=-\infty}^{+\infty} C_m \exp[im\Omega t + i\beta(m\Omega)z], \quad (6)$$

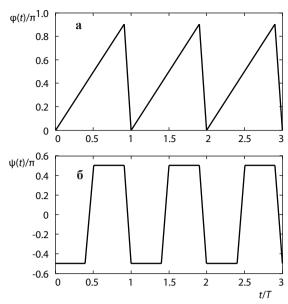
где  $\beta(\omega) = n(\omega)\omega/c$  и c — скорость света. Поскольку показатель преломления слабо изменяется с частотой  $\omega$ , можно воспользоваться разложением

$$\beta(m\Omega) = \beta_0 + \beta_1 m\Omega + \frac{\beta_2}{2!} (m\Omega)^2 + \dots, \qquad (7)$$

в котором мы будем учитывать только три первых члена. Первый член даёт одинаковый вклад в фазу для всех компонент спектра излучения. Второй член даёт общий сдвиг во времени этих компонент. Учёт третьей компоненты, который отвечает за линейную дисперсию групповых скоростей излучения с широким спектром, приводит к следующему изменению компонент поля с гребенчатым спектром

$$E(t) = E_f(t) \sum_{m=-\infty}^{+\infty} C_m \exp\left[i2\pi \left(m\frac{t - \Phi_1}{T} + m^2 \frac{\Phi_2}{\Phi_{2T}}\right)\right], \tag{8}$$

где  $E_f(t)=E_0\exp[-\mathrm{i}\omega_t t+\mathrm{i}(k+\beta_0)z],$   $\Phi_1=-\beta_1 z,$   $\Phi_2=\beta_2 z$  и  $\Phi_{2\mathrm{T}}=4\pi\Omega^2=T^2/\pi.$  Ниже для простоты выражений мы будем опускать параметр  $\Phi_1$ , который описывает общее для всех компонент спектра излучения смещение во времени. Величину  $\Phi_{2\mathrm{T}}$  называют параметром Тальбота среды с дисперсией групповых скоростей [1].



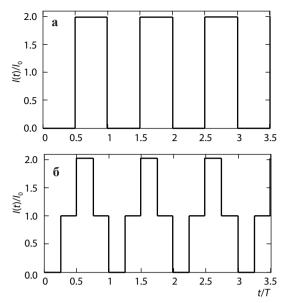
**Рис. 1.** а Пилообразное изменение фазы с периодом T. Значение фазы  $\varphi(t)$  нормировано на  $\pi$ . Для наглядности использовано соотношение  $\tau/T=0.1$ . 6 Зависимость фазы  $\psi(t)=\varphi(t)-\varphi(t+T/2)$ , которая определяет изменение интенсивности поля от времени, см. выражение (11).

На расстояниях, удовлетворяющих соотношению  $\Phi_2 = \beta_2 z = N \Phi_{2T}$ , где N — целое число, поле практически не изменяется и его интенсивность  $I(t) = |E(t)|^2 = E_0^2$  не зависит от времени. Далее мы будем рассматривать дробный эффект Тальбота, который предполагает выполнение соотношения  $\Phi_2 = \Phi_{2T}/Q$  для дисперсионной среды, где О – целое число. Ранее дробный эффект Тальбота рассматривался для описания дифракции плоской волны на периодической пространственной решётке. Между тем, благодаря аналогии между пространством и временем, можно воспользоваться результатами, полученными для пространственной дифракции, для описания изменения поля во времени. Во временной области роль периодической пространственной решётки играет периодический спектр излучения, а роль дифракции выполняет набег фазы, пропорциональный квадрату номера гармоники излучения т [1]. Использование этой аналогии позволяет переписать выражение (8) для отрицательного значения β, следующим образом (см. [3], где получены результаты для пространственной дифракции)

$$E_{1/Q}(t) = E_f \sum_{m=1}^{Q} \frac{1 + i^Q (-1)^m}{\sqrt{2Q}} \exp i \left[ \varphi \left( t + \frac{mT}{Q} \right) - \frac{\pi}{4} + \frac{\pi m^2}{2Q} \right]. \tag{9}$$

Ниже будут рассмотрены два случая дробного эффекта Тальбота, а именно, когда параметр Q принимает значения 4 и 8. Для первого случая уравнение (9) упрощается к виду

$$E_{1/4}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} E_f \left\{ \exp[-i(\pi/4) + i\phi(t)] + \exp[i(\pi/4) + i\phi(t + T/2)] \right\},$$
(10)



**Рис. 2.** Импульсы, которые генерируются из фазово-модулированного излучения, прошедшего через среду с дисперсией групповых скоростей при условии Q=4 (a) и Q=8 (б). Графики построены для случая, когла  $\tau/T=0.01$ .

а интенсивность поля  $I_{1/4}(t) = |E_{1/4}(t)|^2$  описывается выражением

$$I_{1/4}(t) = I_0 \left[ 1 + \sin \psi(t) \right], \tag{11}$$

где  $I_0 = E_0^2$  и  $\psi(t) = \varphi(t) - \varphi(t + T/2)$ . При выводе этого выражения принято во внимание периодическое изменение фазы,  $\varphi(t) = \varphi(t + T)$ . Изменение во времени фазы  $\psi(t)$  для пилообразной модуляции фазы излучения  $\varphi(t)$  с выбранным значением индекса модуляции  $\Delta = \pi(1 - \tau/T)$ показано на рис. 1б. Из этого рисунка видно, что функция  $\psi(t)$  периодически принимает значения  $\pm \pi/2$ , скачкообразно изменяясь между ними. Поэтому понятно, что согласно выражению (11) интенсивность такого излучения, прошедшего через среду с Q = 4, превращается в серию прямоугольных импульсов с удвоенной интенсивностью  $2I_0$ , разделённых тёмными окнами, см. рис. 2а. Формирование импульсов обязано конструктивной интерференции спектральных компонент поля, а тёмных окон – деструктивной интерференции этих компонент. В целом интегральная интенсивность поля сохраняется, перераспределясь между тёмными и светлыми окнами.

Для дробного эффекта Тальбота с Q = 8 выражение (9) упрощается следующим образом

$$E_{1/8}(t) = \frac{E_f}{2} \left[ \exp\left[-i\frac{\pi}{4} + i\varphi(t)\right] + \exp\left[i\varphi\left(t + \frac{T}{4}\right)\right] + \exp\left[i\frac{3\pi}{4} + i\varphi\left(t + \frac{T}{2}\right)\right] + \exp\left[i\varphi\left(t + \frac{3T}{4}\right)\right] \right] . (12)$$

Зависимость интенсивности излучения  $I_{1/8}(t) = |E_{1/8}(t)|^2$  показана на рис. 2б. Интенсивность преобразованного поля

представляет собой структуру прямоугольных импульсов с интенсивностями 0, 1 и 2, т.е. возникают ступенчатые импульсы, разделённые тёмными окнами.

Оба рассмотренных случая имеют общие характерные черты. Во-первых, фильтрация фазово-модулированного излучения через среду с дисперсией групповых скоростей приводит к расщеплению поля на Q/2 реплик с задержками равными 2T/Q, см. выражения (10) и (12). Во-вторых, амплитуды этих реплик уменьшаются в  $(O/2)^{1/2}$ раз. В-третьих, эти реплики приобретают дополнительные набеги фаз. Интерференция компонент поля с различными задержками приводит к формированию импульсов.

Таким образом, в данной работе предложен метод формирования импульсов из непрерывного излучения, фаза которого испытывает периодическую модуляцию. Данный метод обладает высокой стабильностью и гибкостью. Изменяя частоту модуляции, можно изменять периодичность следования импульсов с высокой точностью. Используя среды с разными значениями дисперсии групповых скоростей, можно генерировать импульсы различной формы.

#### Литература

- 1. Torres-Company V., Lancis J., Andrés P.: Prog. Optics 56, 1-80, (2011)
- 2. Shakhmuratov R.: J. Lightwave Technol. DOI: 10.1109/JLT.2021.3130593
- 3. Guigay J.P.: Optica Acta 18, 9, 677-682 (1971)

# Термоиндуцированное изменение магнитных свойств планарных CoNi микрочастиц, сформированных на поверхности монокристаллического ниобата лития

Д. А. Бизяев, А. А. Бухараев, Н. И. Нургазизов, А. П. Чукланов

Лаборатория физики и химии поверхности

Методами магнитно-силовой микроскопии и компьютерного моделирования изучались магнитные свойства планарных CoNi микрочастиц, сформированных на поверхности подложки из монокристаллического ниобата лития, и влияние на эти свойства температуры образца. Было показано, что за счёт термоиндуцированного магнитоупругого эффекта магнитные свойства микрочастиц могут достаточно сильно изменяться при небольшом изменении температуры образца.

#### Введение

Магнитоупругий эффект (эффект Виллари) позволяет управлять магнитными свойствами микрочастиц при помощи механических напряжения. В последнее время его пытаются использовать для изменения направления намагниченности микро- и наночастиц. Если рассматривать отдельную частицу как среду для записи бита информации, то такой подход, согласно теоретическим оценкам, может снизить на несколько порядков количество рассеиваемой в окружающее пространство энергии по сравнению с классическим подходом, когда запись информации осуществляется внешним магнитным полем. Данное направление исследований получило название стрейнтроника (от английского слова "strain" - напряжение) [1-6]. Наиболее перспективными для создания механических напряжений в планарных частицах считаются подложки из пьезоэлектрических материалов. Существует класс монокристаллов, в которых заметное изменение линейных размеров в выделенном направлении может происходить и при изменении температуры. Такие монокристаллы, с сформированными на их поверхности ферромагнитными микрочастицами, могут стать хорошими тестовыми системами для изучения влияния механических напряжений на свойства магнитной подсистемы.

Кроме того, кристаллические подложки могут оказаться перспективными для создания устройств термоассистируемой магнитной записи информации (Heat Assisted Magnetic Recording) [6–8]. В таких устройствах предлагается изменять коэрцитивные свойства среды на время записи информации при помощи локального нагрева. Изначально предполагалось, что при локальном нагреве будет снижаться намагниченность насыщения используемого материала, и это будет приводить к снижению коэрцитивности. Но для существенного снижения намагниченности насыщения (в несколько раз) необходимо нагревать материал до температур, близких к температуре Кюри, что, среди прочего, существенно снижает энергоэффективность такого подхода. Если же использовать подложки, которые при нагревании будут

создавать магнитоупругую анизотропию в материале в нужном направлении, то энергоэффективность можно повысить. Недавно на примере планарных CoNi микрочастиц с латеральными размерами  $25 \times 25$  мкм², сформированных на поверхности монокристаллической подложки из ниобата лития (LiNbO<sub>3</sub>) в гексагональной фазе, нами было показано, что увеличение температуры образца всего на 30 К может привести к снижению поля переключения микрочастиц в 2.5 раза [9].

В настоящей работе была исследована подобная система, состоящая из планарных микрочастиц CoNi квадратной формы, сформированных на поверхности LiNbO<sub>3</sub>, в которой микрочастицы имели меньшие латеральные размеры: 7.5×7.5 мкм<sup>2</sup>. Исследования поля переключения и доменной структуры микрочастиц проводились методами магнитно-силовой микроскопии (МСМ) при температурах от комнатной и выше.

## Создание образцов и методика проведения исследований

Для проведения исследований на поверхности гексагонального монокристалла LiNbO<sub>3</sub> был сформирован массив CoNi (Co18%, Ni82%) микрочастиц квадратной формы размерами 7.5×7.5×0.04 мкм<sup>3</sup>. Расстояние между сторонами соседних частиц составляло 5.2 мкм, поэтому взаимным влиянием соседних микрочастиц друг на друга можно пренебречь. Массив микрочастиц занимал площадь около 4 мм<sup>2</sup>, что позволяло при МСМ исследованиях легко выбирать необходимый ансамбль микрочастиц.

Для формирования частиц на подложке использовался метод распыления твёрдотельной мишени электронным лучом в условиях сверхвысокого вакуума. Напыление проводилось на подложку, подогретую до 320 К. Это позволило, охлаждая образец до комнатной температуры или нагревая его выше температуры напыления, изменять направление магнитоупругой анизотропии, наводимой в микрочастицах. Напыление металла проводилось через металлическую сетку с одинаковыми квадратными от-

верстиями, плотно прижатую к поверхности. После напыления сетка удалялась и поверхность образца покрывалась сплошной CoNi плёнкой толщиной 3 нм. Плёнка была необходима для нейтрализации электростатического взаимодействия МСМ зонда с образцом. При проведении измерений эта плёнка и МСМ зонд заземлялись. Плёнка напылялась при параметрах, аналогичных параметрам напыления микрочастиц для того, чтобы иметь одинаковые температурные коэффициенты линейного расширения. Использование других проводящих плёнок для нейтрализации заряда кристалла могло привести к созданию дополнительных механических напряжений в микрочастицах при изменении температуры.

В работе использовались монокристаллические LiNbO<sub>3</sub> подложки размерами  $9 \times 3 \times 1$  мм<sup>3</sup>, имеющие оптическую полировку. Кристалл был вырезан таким образом, что кристаллографическая ось с и одна из осей а лежали в одной плоскости и были взаимно перпендикулярны. На этой плоскости формировались микрочастицы. При этом ось с была направлена вдоль длинной стороны подложки, что позволяло легко ориентировать кристалл при напылении и последующих измерениях (рис. 1). Согласно литературным данным для гексагонального монокристалла LiNbO<sub>3</sub> температурный коэффициент линейного расширения вдоль оси a ( $\alpha_1$ ) равен 15.5·10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, а вдоль оси c ( $\alpha_3$ ) составляет  $7.5 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> [10, 11], то есть при нагревании расширение кристалла вдоль оси а примерно в 2 раза больше, чем вдоль оси с. Полученные CoNi микрочастицы имели поликристаллическую структуру и коэффициент линейного расширения равный  $13 \cdot 10^{-6} \, \mathrm{K}^{-1}$  [12]. Константа магнитострикции насыщения  $\lambda_s$  микрочастиц имела отрицательный знак и была равна  $-25 \cdot 10^{-6}$  [13].

Соотношение коэффициентов линейного расширения микрочастиц и подложки позволило предположить, что при охлаждении образца от температуры напыления (320 К) до комнатной будет происходить в основном растяжение микрочастиц вдоль оси с кристаллической подложки и их небольшое сжатие вдоль оси а. За счёт отрицательного знака магнитострикции это приведёт к формированию оси лёгкого намагничивания микрочастиц вдоль оси а подложки. При нагреве образца выше температуры напыления микрочастица будет в основном сжиматься вдоль оси с кристаллической подложки и слабо растягиваться



Рис. 1. Схема расположения СоNi микрочастицы на кристаллической подложке из ниобата лития.

вдоль оси а, что приведёт к формированию оси лёгкого намагничивания микрочастиц вдоль оси c.

Для изучения геометрических параметров и распределения намагниченности в полученных микрочастицах использовался сканирующей зондовый микроскоп (СЗМ) Solver P47 (NT MDT). СЗМ был дополнительно оборудован электромагнитом и термоячейкой, что позволяло в процессе МСМ измерений создавать постоянное магнитное поле до ±16 мТл и нагревать образец от комнатной температуры до 370 К с шагом 5 К. Для проведения МСМ измерений использовалась однопроходная методика (когда во время сканирования зонд находится на постоянном удалении от исследуемой поверхности) для того, чтобы снизить возможное влияние МСМ зонда на распределение намагниченности в микрочастицах. В работе использовались магнитные кантиливеры "Multi75M-G" (BudgetSensor) и "PPP-LM-MCMR" (Nanosensor).

#### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На первом этапе проведения исследований доменная структура CoNi микрочастиц изучалась в отсутствии внешнего магнитного поля. Температура образца задавалась при помощи специальной термоячейки, которая позволяла проводить МСМ измерение при заранее заданной температуре. Размер поля сканирования выбирался таким, чтобы одновременно получать изображение четырёх микрочастиц (рис. 2a). Соответствующие МСМ изображения при температуре 300 К приведены на рис. 2б. Они характерны для микрочастиц, которые находятся в четырёхдоменном состоянии. При этом два домена, расположенные напротив друг друга, имеют существенно больший размер по сравнению с двумя другими. Направление намагниченности в этих доменах параллельно оси а кристаллической подложки. Между этими доменами наблюдается характерная доменная стенка (перемычка). Как было показано ранее [8, 10], её длину можно использовать в качестве характеристического параметра для оценки величины одноосного напряжения, действующего на частицу. При увеличении температуры образца размеры этих двух доменов и, соответственно, длина перемычки между ними уменьшаются (рис. 2в). При температуре 315 К перемычка исчезает, размеры доменов становятся приблизительно одинаковыми (рис. 2г). Магнитная структура, состоящая из четырёх доменов одинакового размера, направление намагниченности в которых параллельно стороне, у которой расположен домен (так называемая структура Ландау), характерна для планарных частиц, на которые не действует механическое напряжение. Это позволяет сделать вывод, что при нагреве до температуры, близкой к температуре формирования образца, термоиндуцированное одноосное механическое напряжение в микрочастицах стремится к нулю и перестаёт влиять на магнитную структуру.

При температуре 330 К начинается увеличение размера доменов, направление намагниченности которых

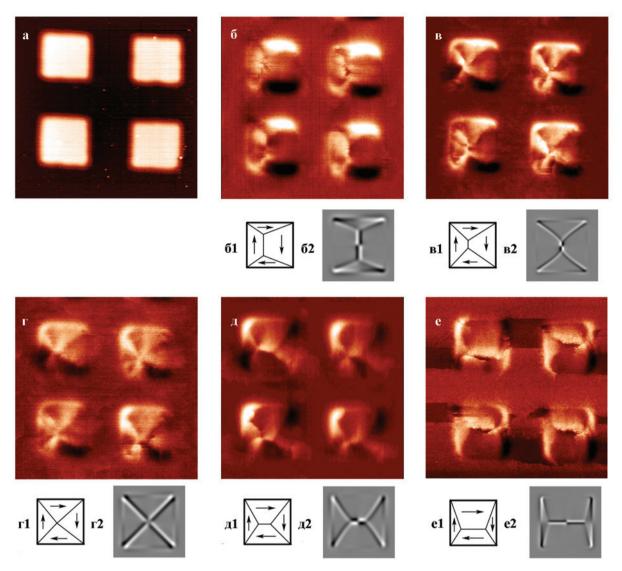


Рис. 2. а АСМ изображение CoNi микрочастиц. МСМ изображения этих микрочастиц, полученные при температуре: 6 300 К; в 310 К; г 320 К, д 340 К, е 370 К. Распределение намагниченности в микрочастице смоделированное в ООММГ (соответствующая буква с индексом 1) и смоделированное виртуальное МСМ изображение микрочастицы (соответствующая буква с индексом 2).

параллельно оси c, и формирование между ними характерной перемычки. С ростом температуры наблюдается увеличение размера этих доменов и, соответственно, длины перемычки между ними (рис. 2д, е). Увеличение размера доменов, намагниченность которых параллельна оси с, позволяет сделать вывод о том, что происходит механическое сжатие микрочастицы вдоль этой оси. На основе полученных МСМ изображений можно построить график зависимости длины перемычки от температуры образца (рис. 3а). Повторный цикл измерений, проведённый после охлаждения образца до комнатной температуры, показал хорошую повторяемость полученных результатов зависимости длины перемычки от температуры.

Полученные данные подтвердили первоначальное предположение о возможности контролируемого создания одноосных механических напряжений в микрочастицах за счёт изменения температуры монокристаллической подложки. Согласно полученным данным наводимая

одноосная анизотропия не влияет на магнитную структуру CoNi микрочастиц в интервале температур 315-325 K, что позволило дополнительно проконтролировать температуру образца, при которой происходит формирование микрочастиц и определить её равной 320±5 К.

При МСМ измерениях регистрируется сигнал, который пропорционален градиенту магнитного поля в данной точке [14]. Поэтому, исходя из полученного МСМ-изображения, нельзя однозначно восстановить распределение намагниченности в исследуемом объекте, обычно решают обратную задачу. Используя данные о форме объекта и параметры используемого материала (константа обменного взаимодействия, намагниченность насыщения, кристаллическая анизотропия и т.п.), рассчитывается такое распределение локальных магнитных моментов, при котором магнитная энергия минимальна. На основе этого распределения моделируется МСМ-изображение, которое сравнивается с

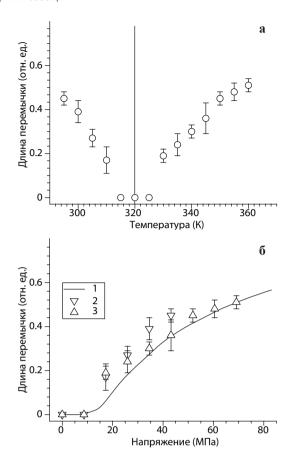


Рис. 3. а Экспериментальная зависимость длины перемычки от температуры образца. Вертикальной линией обозначена температура приготовления образца. 6 Зависимость длины перемычки от механического напряжения в частице. Цифрами обозначено: 1 - моделирование в ООММГ, 2 - изменение длины перемычки при охлаждении образца, 3 – изменение длины перемычки при нагреве образца.

экспериментальным. При совпадении этих изображений делается вывод о том, что модельное распределение намагниченности соответствует реальному. Если изображения не совпадают, то варьируется один или несколько параметров, упомянутых выше. В нашем случае критерием для сравнения полученных изображений была выбрана длина образующейся перемычки. Для моделирования магнитной структуры частицы использовалась программа ООММГ [15]. Виртуальное МСМ-изображение полученной структуры рассчитывалось при помощи программы "Virtual MFM" [16], которая была разработана нами ранее. Программа позволяет задавать геометрические параметры зонда и высоту его перемещения над исследуемой структурой, что позволяет учитывать эти факторы при сравнении виртуальных и экспериментальных МСМ изображений.

При моделировании распределения намагниченности в микрочастице намагниченность насыщения CoNi-сплава принималась равной 650 кА/м, константа обменного взаимодействия равной 1.1·10<sup>-11</sup> Дж/м [17]. Влияние магнитоупругого эффекта на распределение намагниченности учитывалось путём введения в расчёты

константы одноосной анизотропии ( $K_{\rm eff}$ ). Её значение увеличивалось от 0 до 5000 Дж/м $^3$  с шагом 100 Дж/м $^3$ . Направление анизотропии при моделировании задавалось параллельным одной из сторон частицы. В случае, когда  $K_{\rm eff}$  равен нулю, в частице наблюдается четыре домена одинакового размера с направлением намагниченности параллельным стороне частицы, около которой он расположен (рис. 2г1). Виртуальное МСМ-изображение (рис. 2г2), смоделированное на основе этого распределения, хорошо согласуется с экспериментальным (рис. 2г). При значении  $K_{\rm eff}$  свыше 300 Дж/м<sup>3</sup> начинается увеличение размера доменов, направление намагниченности которых совпадает с направлением анизотропии (рис. 261, в1). При этом между двумя этими доменами формируется характерная перемычка, которая наблюдалась и на экспериментальных изображениях. Значение  $K_{\rm eff}$  можно пересчитать в значение механического напряжения о, действующего на микрочастицу, исходя из формулы:  $\sigma = (2/3) \cdot K_{\text{eff}} / \lambda_s$ , где  $\lambda_s$  – это константа магнитострикции насыщения. И, таким образом, установить теоретическую зависимость длины перемычки от механического напряжения (рис. 3б) и сравнить её с наблюдаемой экспериментально.

Зная коэффициенты линейного расширения подложки и частицы по различным осям, можно оценить наводимое в частице механическое напряжение, обусловленное изменением температуры образца. Изменение размеров частицы  $\Delta l$  вдоль выбранной оси при условии, что она неразрывно связана с подложкой, будет составлять:

$$\Delta l = \Delta T \cdot L \cdot \alpha \,\,\,\,(1)$$

где  $\Delta T$  – изменение температуры, L – исходный размер частицы вдоль выбранной оси (геометрия образца предполагала ориентацию сторон квадратной частицы параллельно кристаллографическим осям LiNbO<sub>2</sub> поэтому L = 7.5 мкм),  $\alpha$  — одноосный коэффициент теплового расширения частицы относительно подложки, который равен:

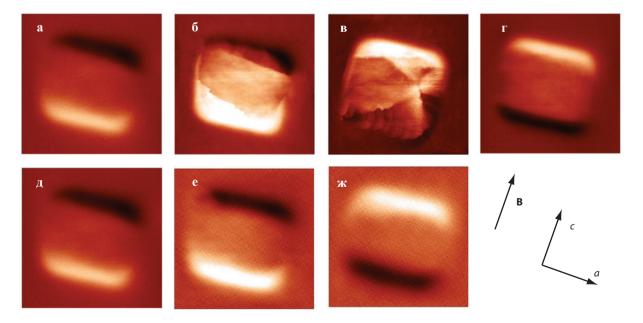
$$\alpha = (\alpha_1 - \alpha_p) - (\alpha_3 - \alpha_p) = \alpha_1 - \alpha_3, \qquad (2)$$

где а, - коэффициент теплового расширения микрочастицы (в нашем случае микрочастица является поликристаллической, и он одинаков для всех направлений –  $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), а - это линейный коэффициент теплового расширения расширения LiNbO<sub>3</sub> вдоль оси a (15.5·10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>), а  $\alpha_3$ линейный коэффициент вдоль оси c (7.5·10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>). Для нашего случая значение α составит 8·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup>. Механическое напряжение о, действующее на микрочастицу, можно рассчитать, как:  $\sigma = Y \cdot \varepsilon$ , где Y - модуль Юнга материала, из которого изготовлена микрочастица, є – деформация (или относительное удлинение) микрочастицы ( $\varepsilon = \Delta l/L$ ). Модуль Юнга для используемого сплава CoNi равен 216 ГПа согласно [12]. В этом случае механическое напряжение будет зависеть от температуры как:

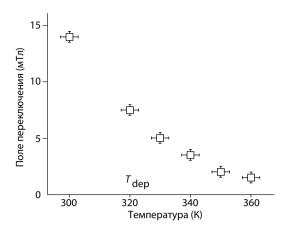
$$\sigma = Y \cdot \Delta T \cdot \alpha . \tag{3}$$

Согласно (3) можно пересчитать полученную экспериментальную зависимость длины перемычки от температуры в зависимость длины перемычки от механического напряжения (рис. 3б) для случая охлаждения или нагрева образца. Полученные экспериментальные и теоретические зависимости достаточно хорошо совпадают друг с другом. Это говорит о том, что изменяя температуру подложки, можно управлять размерами магнитных доменов в планарной микрочастице. При этом выбрать направление намагниченности пары доменов, площадь которых будет увеличиваться, можно за счёт выбора знака изменения температуры (т.е. за счёт нагрева или охлаждения образца относительно температуры формирования частиц). На следующем этапе исследования проводились во внешнем магнитном поле, определялась величина поля переключения микрочастиц и её зависимость от температуры образца. Так как при каждой температуре выполнялась серия МСМ-измерений при разных значениях внешнего магнитного поля, то шаг по температуре составлял 10 К. После того как температура образца становилась стационарной, включалось внешнее магнитное поле индукцией +16 мТл, направленное перпендикулярно оси с кристалла, что приводило к квазиоднородному намагничиванию микрочастиц в данном направлении (при квазиоднородном намагничивании частицу можно рассматривать как однодоменную, в которой магнитные моменты всех атомов направлены преимущественно в одну сторону). Далее происходило постепенное (с шагом 0.5 мТл) уменьшение поля. На каждом шаге получалось МСМ-изображение. В качестве примера на рис. 4а приведено МСМ-изображение микрочастицы в таком квазиоднородном состоянии намагничивания, полученное при температуре 320 К в магнитном поле +6 мТл. В магнитных полях ниже определённой величины квазиоднородное состояние намагниченности разрушалась, и микрочастица становилась многодоменной (рис. 4б). Изза гистерезиса снижение значения внешнего магнитного поля до нуля не приводило к восстановлению изначального распределения намагниченности в микрочастице, которое наблюдалось на первом этапе исследований (см. рис. 2г). Далее, направление внешнего магнитного поля изменялось на противоположное, и начиналось его последовательное увеличение с тем же шагом (рис. 4в). При определённой индукции внешнего поля многодоменное состояние намагниченности разрушалось, и происходил переход в квазиоднородно намагниченное состояние (рис. 4г). Данное значение поля считалось полем переключения микрочастицы ( $B_{\rm sw}$ ). Дальнейшее увеличение магнитного поля практически не изменяло МСМ-изображения микрочастицы.

Следует отметить, что при больших механических напряжениях (при отличии температуры исследования от температуры приготовления образца более чем на  $20~\rm K$ ) микрочастицы оставались квазиоднородно намагниченными во время всего процесса переключения направления намагниченности. При смене направления внешнего магнитного поля квазиоднородное состояние и направление намагниченности микрочастиц сохранялось до определённого значения индукции, при котором намагниченность частицы изменялась на противоположную без промежуточного многодоменного состояния (рис. 4д—ж). Полученные величины  $B_{\rm sw}$  представлены в виде графика на рис. 5. Согласно полученному графику, с увеличением температуры образца происходит снижение значения  $B_{\rm sw}$ 



**Рис. 4.** МСМ-изображения CoNi микрочастицы при температуре 320 K во внешнем магнитном поле индуктивностью:  $\mathbf{a}$  +6 мТл;  $\mathbf{6}$  +2 мТл;  $\mathbf{b}$  –2 мТл и  $\mathbf{r}$  –7.5 мТл. МСМ изображения микрочастицы при температуре 350 K во внешнем магнитном поле индуктивностью:  $\mathbf{g}$  +6 мТл;  $\mathbf{e}$  +2 мТл;  $\mathbf{w}$  –2 мТл. Стрелками обозначены положительное направление внешнего магнитного поля  $\mathbf{B}$  и кристаллографические оси подложки. Размер области сканирования  $13 \times 13$  мкм².



**Рис. 5.** Зависимость величины поля переключения CoNi микрочастицы от температуры образца. Температура напыления образца обозначена как  $T_{\rm dep}$  (320 K).

При нагреве образца от 300 до 350 К (всего на 50 К) поле переключения микрочастиц уменьшается в семь раз. Поле переключения микрочастиц в отсутствии наведенной анизотропии (механических напряжений) будет соответствовать  $B_{\rm sw}$  при температуре 320 К, так как это температура формирования частиц. То есть изменяя температуру всего на 30 К можно в несколько раз увеличить или уменьшить поле переключения микрочастицы. В случае использования подложек, не обладающих анизотропным коэффициентом расширения, для таких изменений требовался их нагрев на несколько сотен градусов [8].

Изложенное выше означает, что за счёт подбора взаимной ориентации микрочастицы и монокристаллической подложки можно как увеличивать поле переключения частиц (т.е. делать их более устойчивыми к внешним факторам), так и уменьшать его при помощи температуры. Такой подход может оказаться востребованным при конструировании HAMR устройств. При этом термоиндуцированная магнитоупругая анизотропия может существенно снизить температуру, на которую необходимо нагреть среду для записи информации, и существенно увеличить надёжность системы за счёт увеличения коэрцитивности среды при хранении информации.

#### Заключение

Проведенные исследования показали, что анизотропное термическое расширение монокристаллической подложки можно использовать для управления магнитными свойствами планарных микрочастиц. На примере планарных CoNi микрочастиц, сформированных на поверхности

LiNbO<sub>3</sub>, было показано, что данное явление можно использовать для точного и обратимого изменения размеров магнитных доменов в планарных микрочастицах. Также термоиндуцируемый магнитоупругий эффект может оказаться эффективным для работы устройств термоассистируемой магнитной записи информации и для более энергоэффективного управления полем переключения микрочастиц. На примере планарных CoNi микрочастиц, сформированных на поверхности LiNbO<sub>3</sub>, было показано, что за счёт небольшого изменения температуры образца (с 300 до 350 K) можно в семь раз уменьшить поле переключения микрочастиц (с 14 до 2 мТл).

# Благодарности

Авторы выражают искреннюю признательность сотрудникам Института естественных наук и математики, УрФУ (г. Екатеринбург) В. Я. Шуру и А. Р. Ахматханову за подложки из ниобата лития, предоставленные для напыления микрочастиц и проведения исследований.

- Roy K., Bandyopadhyay S., Atulasimha J.: Appl. Phys. Lett. 99, 63108 (2011)
- 2 Barangi M., Mazumder P.: IEEE Nanotechnol. Mag. 9(3), 15-24 (2015)
- Atulasimha J., Bandyopadhyay S.: Nanomagnetic and Spintronic Devices for Energy-Efficient Memory and Computing. WILEY, 2016.
- 4. Бухараев А.А., Звездин А.К., Пятаков А.П., Фетисов Ю.К.: УФН **188**, 1288–1330 (2018)
- 5. Bandyopadhyay S.: IEEE Access 9, 7743 (2019)
- Bandyopadhyay S., Atulasimha J., Barman A.: Straintronics: Manipulating the magnetization of magnetostrictive nanomagnets with strain for energy-efficient applications // arXiv:2107.08497 (2021).
- Kryder M.H., Gage E.C., McDaniel T.W., Challener W.A., Rottmayer R.E., Ju G., Hsia Y.T., Erden M.F.: Proceedings of the IEEE 96(11), 1810–1835 (2008)
- 8. Нургазизов Н.И., Ханипов Т.Ф., Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Чукланов А.П.: ФТТ **56**(9), 1756–1762 (2014)
- Bizyaev D.A., Bukharaev A.A., Nurgazizov N.I., Chuklanov A.P., Migachev S.A.: Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett. 2000256 (2020)
- 10. Kim Y.S., Smith R.T.: J. Appl. Phys. 40, 4637–4641 (1969)
- 11. Smith R.T., Welsh F.S.: J. Appl. Phys. 42, 2219-2230 (1971)
- Laplanche G., Gadaud P., Barsch C., Demtroder K., Reinhart C., Schreuer J., George E.P.: J. Alloys and Compounds 746, 244–255 (2018)
- 13. Yamamoto M., Taniguchi S.: Physics, Chemistry and Metallurgy 7, 35–49 (1955)
- 14. Hartmann U.: Annu. Rev. Mater. Sci. 29, 53-87 (1999)
- Donahue M.J., Porter D.G.: OOMMF User's Guide, Version 1.0 (Natl. Inst. Standards Technol., Gaithersburg, MD, USA, 1999). http://math. nist.gov/oommf.
- 16. Ovchinnikov D.V., Bukharaev A.A.: Tech. Phys. 46, 1014 (2001)
- Talagala P., Fodor P.S., Haddad D., Naik R., Wenger L.E., Vaishnava P.P., Naik V.M.: Phys. Rev. B 66, 144426 (2002)

# Самосборка дипептидов L-фенилаланил-L-лейцин и L-лейцил-L-фенилаланин по данным атомно-силовой микроскопии

А. С. Морозова, С. А. Зиганшина, Е. О. Кудрявцева, А. А. Бухараев

Лаборатория физики и химии поверхности

Методами атомно-силовой микроскопии исследована самосборка дипептидов L-фенилаланил-L-лейцин и L-лейцил-L-фенилаланин на кремниевых подложках.

### Введение

Короткоцепные олигопептиды являются популярными объектами исследований, способными к самосборке с образованием различных структур: наносфер [1], наностержней [2], нанотрубок [3], нановолокон [4], кристаллов [5] и др. В настоящее время эти соединения рассматриваются в качестве универсальных молекулярных строительных блоков для получения разнообразных биосовместимых архитектур благодаря химическому, конформационному и функциональному разнообразию [6].

Материалы и наноструктуры на основе олигопептидов обладают рядом интересных для биомедицины, экологии и материаловедения свойств, таких как высокая термическая и химическая стабильность [7], механическая прочность, полупроводимость [8], пьезоэлектрические и оптические свойства [9]. Например, наноструктуры на основе ароматического дипептида дифенилаланина могут быть использованы в устройствах накопления энергии [9], дисплеях и светоизлучающих устройствах, пьезоэлектрических компонентах [6], для получения армированных композитных материалов, каркасов для неорганических ультраструктур, металлоорганических каркасов, сверхчувствительных датчиков, трёхмерных гидрогелевых каркасов для тканевой инженерии [10] и средств доставки активных фармацевтических ингредиентов [11, 12]. Пептидные нанотрубки используют в качестве темплатов для получения проводящих наноконтуров [13].

Биосовместимые наноструктуры на основе олигопептидов активно применяются в биомедицине [14]. Волокнистые структуры на основе пептида, содержащего в своём составе аминокислотный остаток аланин, используются в противоопухолевой терапии [15]. Наночастицы на основе некоторых олигопептидов используются для биовизуализации [16]. Нанотрубки, полученные из циклических олигопептидов, используются для адресной доставки биологически активных соединений [17].

Для получения наноструктур на основе олигопептидов используют различные способы. Например, в результате

погружения подложки в раствор дипептида дифенилаланина с последующим её извлечением с постоянной скоростью образуются наноструктуры в виде удлинённых и вытянутых нанотрубок [6]. Контролируя концентрацию исходного раствора и скорость извлечения подложки, можно выращивать кристаллы и плёнки различной толщины [18]. Ещё один метод получения наноструктур это физическое (PVD) или химическое (CVD) осаждение из паровой фазы [8]. С помощью PVD можно получать большие массивы пептидных нанотрубок [19]. Используя этот метод и контролируя подачу "строительных блоков" из газовой фазы, удаётся точно регулировать длину и плотность нанотрубок [19]. Преимущество упомянутого метода заключается в высокой чистоте получаемых структур и возможности использовать любое твёрдое вещество в качестве испаряемого материала [20]. В качестве недостатков следует отметить его сложность и высокую стоимость.

Ещё одним популярным методом является формирование кристаллов и наноструктур на поверхности аморфных плёнок, нанесённых на различные подложки, под действием паров органических соединений [21]. Достоинствами этого способа являются возможность получения органических структур с различной морфологией при варьировании органических паров или типа подложки. Тем не менее следует отметить, что к настоящему времени управление самосборкой молекул олигопептидов в тонких плёнках и предсказание морфологии их поверхности и типа получаемых кристаллов остаётся сложной задачей [21].

В настоящей работе проведено изучение самосборки дипептидов L-фенилаланил-L-лейцин и L-лейцил-L-фенилаланин. Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) были изучены структуры, формирующиеся из растворов этих дипептидов на поверхности кремния. Определены геометрические размеры образующихся структур. Полученные в ходе работы результаты могут быть полезны при разработке технологий создания органических наноструктур на основе олигопептидов при решении задач биомедицины, экологии, энергетики и др.

Рис. 1. Структурные формулы L-Phe-L-Leu (a) и L-Leu-L-Phe (б).

# Методика эксперимента

В качестве объектов были использованы дипептиды L-фенилаланил-L-лейцин (L-Phe-L-Leu) и L-лейцил-Lфенилаланин (L-Leu-L-Phe), рис. 1.

Растворы дипептидов L-Phe-L-Leu и L-Leu-L-Phe с концентрацией 1 мг/мл готовились растворением точной навески дипептидов в 1:1 в метаноле (СН<sub>3</sub>ОН) и в гексафторизопропаноле (HFIP). В качестве подложки использовали пластины монокристаллического гидрофильного кремния.

Для получения плёнок дипептидов использовали метод капельного испарения: на подложку последовательно наносили порции раствора объёмом 10 мкл. Для удаления растворителя использовали метод принудительной сушки, заключающийся в воздействии на образец горячим воздухом после каждой порции раствора, и самостоятельное испарение растворителя при комнатной температуре.

Морфология поверхности плёнок дипептидов исследовалась методом атомно-силовой микроскопии. Изображения регистрировались с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47 Pro. Измерения проводились на воздухе в полуконтактном режиме с частотой 0.8–1 Гц.

Использовались стандартные кремниевые кантилеверы NSG-11, силовая постоянная 2.5-10.5 Н/м и резонансная частота 115-190 кГц (НТ-МДТ, Россия).

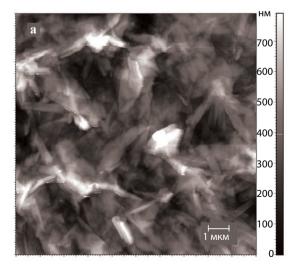
# Результаты и обсуждения

Тонкие плёнки дипептидов L-Phe- L-Leu и L-Leu- L-Phe на поверхности монокристаллического гидрофильного кремния были получены из их растворов в метаноле и гексафторизопропаноле. После удаления метанола на поверхности кремния формировались крупные кристаллические структуры L-Phe- L-Leu длиной до 5 мкм и толщиной до 0.5 мкм, рис. 2.

Для дипептида L-Leu-L-Phe, с другим порядком следования аминокислотных остатков в молекуле, в тех же условиях наблюдается формирование кристаллических структур, отличных от структур L-Phe-L-Leu, рис. 3.

Было установлено, что форма структур дипептида L-Leu-L-Phe зависит от способа удаления растворителя. После принудительной сушки (рис. 3а) на поверхности плёнки образуются большие дендритные структуры с длиной от 5 до 15 мкм. Разброс по высоте составляет 1.5 мкм. На поверхности дендритов присутствуют мелкие кристаллы, длиной около 1 мкм. При самостоятельном высыхании раствора на поверхности кремния образуются протяжённые структуры с длиной 10 мкм и более, шириной от 1 до 3 мкм, рис. Зб. Таким образом, при быстром удалении растворителя происходит формирование множества центров кристаллизации, из которых образуются дендритные структуры, рис. За. При медленном (самостоятельном) удалении растворителя молекулы дипептида собираются в длинные структуры, рис. 3б.

Из растворов L-Phe- L-Leu и L-Leu-L-Phe в HFIР на поверхности кремния формируются плоские структуры, рис 4.



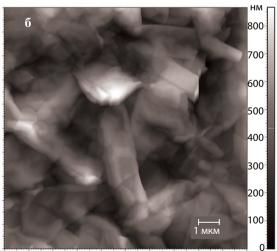
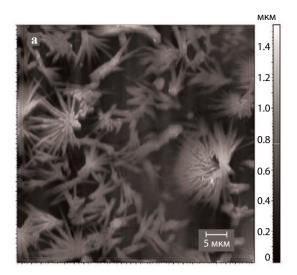
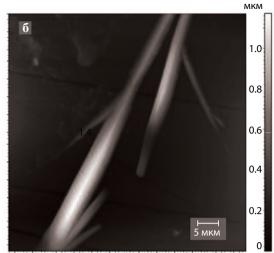


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности плёнки L-Phe-L-Leu, полученной из раствора в CH<sub>3</sub>OH в результате: а принудительной и б самостоятельной сушки.





**Рис. 3.** АСМ-изображения поверхности плёнки L-Leu-L-Phe, полученной из раствора в CH<sub>3</sub>OH в результате **а** принудительной и **6** самостоятельной сушки.

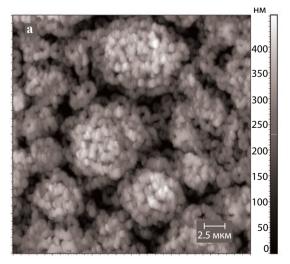
Особенностью HFIP является его способность к быстрому испарению. Вследствие этого плёнки L-Phe-L-Leu и L-Leu-L-Phe формируются в термодинамически неравновесных условиях. В случае L-Phe-L-Leu образуются большие сферические структуры, диаметром до 7 мкм, состоящие из более мелких частиц диаметром до 1 мкм, рис. 4а. Дипептид L-Leu-L-Phe из раствора в HFIP собирается в более крупные объекты со средним диаметром до 11 мкм, рис. 4б.

Можно предположить, что из-за большей скорости испарения HFIP изученные дипептиды не успевают сформировать зародыши (центры кристаллизации), определяющие уникальную форму структур, в результате чего из этого растворителя образуются либо агломераты, рис. 4а, либо плоские кристаллы, рис. 4б.

#### Выводы

Таким образом, методом атомно-силовой микроскопии установлено, что порядок следования аминокислотных остатков в молекулах дипептидов L-Phe-L-Leu и L-Leu-L-Phe оказывает существенное влияние на результаты их самосборки в одинаковых условиях. Из раствора изученных дипептидов в метаноле могут быть получены различные структуры в зависимости от способа удаления растворителя. При использовании гексафторизопропанола дипептиды L-Phe-L-Leu и L-Leu-L-Phe формируют сферические структуры.

С целью разработки методики направленного синтеза микро- и наноструктур заданной формы и размера на основе дипептидов L-Phe-L-Leu и L-Leu-L-Phe в дальней-



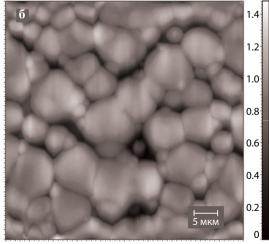


Рис. 4. АСМ-изображения наноструктур: а L-Phe-L-Leu и 6 L-Leu-L-Phe, полученных из раствора в HFIP, при самостоятельной сушке.

шем планируется проведение исследования влияния типа используемой подложки и большего числа органических растворителей на тип и форму образующихся структур. Будет разработана методика получения аморфных плёнок этих дипептидов, необходимых для получения микро- и наноструктур при воздействии на них паров органических соединений.

Полученные результаты будут полезны для улучшения технологий получения органических наноструктур на основе олигопептидов для решения задач биомедицины, экологии, энергетики и др.

Авторы выражают благодарность Зиганшину М.А. (КФУ) за предоставленные образцы.

АСМ-измерения были выполнены Морозовой А.С. при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90101.

- Mandal D., Nasrolahi Shirazi. A., Parang K.: Organic & Biomolecular Chemistry 12, 3544–3561 (2014)
- 2. Guo C., Luo Y., Zhou R., Wei G.: Nanoscale 6, 2800-2811 (2014)
- Acuña S. M., Veloso M. C., Toledo P. G.: J. Nanomaterials 2018, 1–7 (2018)

- Liu N., Zhu L., Li Z., Liu W., Sun M., Zhou Z.: Biomaterials Science 9, 5457–5466 (2021)
- 5. Marchesan S., Vargiu A., Styan K.: Molecules 20, 19775–19788 (2015)
- Slabov V., Kopyl S., P. Soares dos Santos M., Kholkin A.: IntechOpen, 2020.
- Adler-Abramovich L., Reches M., Sedman V. L., Allen S., Tendler S. J. B., Gazit E.: Langmuir 22, 1313–1320 (2006)
- 8. Tao K., Makam P., Aizen R., Gazit E.: Science 358, 1-7 (2017)
- 9. Adler-Abramovich L., Gazit E.: Chem. Soc. Rev. 43, 6873–7238 (2014)
- 10. Yan X., Zhu P., Li J.: Chem. Soc. Rev. 39, 1861-2336 (2010)
- Ischakov R., Adler-Abramovich L., Buzhansky L., Shekhter T., Gazit E.: Bioorganic & Medicinal Chemistry 21, 3517–3522 (2013)
- Goldshtein K., Golodnitsky D., Peled E., Adler-Abramovich L., Gazit E., Khatun S., Stallworth P., Greenbaum S.: Solid State Ionics 220, 39–46 (2012)
- Rajagopal K., Schneider J.P.: Current Opinion in Structural Biology 14, 480–486 (2004)
- Li T., Lu X., Zhang M., Hu K., Li Z.: Bioactive Materials 11, 268–282 (2022)
- Gupta S., Singh I., Sharma A.K., Kumar P.: Frontiers in Bioengineering and Biotechnology 8, 1–36 (2020)
- 16. Qi G., Gao Y., Wang L., Wang H.: Adv. Mat. 30, 1-34 (2018)
- 17. Fan T., Yu X., Shen B., Sun L.: J. Nanomaterials 2017, 1-16 (2017)
- Adler-Abramovich L., Aronov D., Beker P., Yevnin M., Stempler S., Buzhansky L., Rosenman G., Gazit E.: Nature Nanotechnology 4, 849–854 (2009)
- 19. Mattox D.M.: Metal Finishing 97, 417-430 (1999)
- Morozova A.S., Ziganshina S.A., Bukharaev A.A., Ziganshin M.A., Gerasimov A.V.: J. Surf. Invest. 3, 73 –81 (2020)

# ЭПР-исследование содержания оксида азота и меди в гиппокампе крыс после моделирования геморрагического инсульта и травмы головного мозга

Г. Г. Яфарова, В. В. Андрианов, Л. В. Базан, В. С. Июдин, Х. Л. Гайнутдинов

Отдел химической физики, лаборатория спиновой физики и спиновой химии

Методом электронного парамагнитного резонанса проведён сравнительный экспериментальный анализ интенсивности продукции оксида азота (NO) и содержания меди в тканях гиппокампа крыс после моделирования геморрагического инсульта и травмы головного мозга. Найдено достоверное снижение содержания NO в гиппокампе на 3 сутки после моделирования геморрагического инсульта на 36% и тенденция к снижению содержания меди. После моделирования травмы головного мозга в гиппокампе не обнаружено достоверных изменений уровня NO как на 3 сутки, так и на 7 сутки после травмы. Не было также обнаружено изменений содержания меди. Таким образом, в проведённых экспериментах продемонстрировано, что травма головного мозга, в отличие от гипоксии при геморрагическом инсульте, не приводит к изменениям продукции NO и содержания меди в гиппокампе крысы.

### Введение

Существует множество доказательств того, что нарушение биосинтеза оксида азота (NO) является ведущим фактором патофизиологической реакции мозга на гипоксию-ишемию [1–3]. Ишемия головного мозга сопровождается накоплением в тканях мозга возбуждающих аминокислот и активации кальций-зависимых изоформ синтаз оксида азота (NOS) - нейрональной NOS (nNOS) и эндотелиальной NOS (eNOS). Однако в то время как избирательное ингибирование nNOS и индуцибильной NOS (iNOS) является нейрозащитным, избирательное ингибирование eNOS является нейротоксичным [2-4]. До сих пор в научной литературе противоречивы мнения о закономерностях коррекции уровня NO в мозге при патологии [5-7]. При травмах мозга и при инсультах часто отмечается дисфункция эндотелия, проявляющаяся в ослаблении эндотелийзависимого расслабления артерий, опосредуемого NO. Вполне логична компенсация дефицита NO с помощью доноров NO или путём активации синтеза NO в мозге фармакологическими и нефармакологическими методами [8-10]. Однако закономерности в сложном изменении уровня NO в ткани мозга при инсультах и травмах мозга недостаточно детализированы, что затрудняет проведение целенаправленной коррекции витальных функций [3, 4].

При гипоксии нарушается функционирование нейромедиаторных систем, включая систему NO, который известен как одна из важнейших сигнальных молекул, регулирующих физиологические функции организма и метаболизм клеток, он широко распространен в нервной и сердечно-сосудистой системах [7, 11–16]. NO является газообразным химическим посредником, который выполняет многообразные функции в головном мозге в различных физиологических процессах, включая контроль церебрального кровотока, особенности межнейронных коммуникаций, синаптической пластичности, формирования памяти, функции рецепторов, передачу внутриклеточных сигналов, высвобождение нейромедиаторов [12, 14, 17, 18]. Все эти процессы радикально изменяются при повреждении нервной ткани в результате травмы или инсульта ишемической или геморрагической природы [7, 19]. Важно, что нейропротекторный эффект NO тесно связан с его концентрацией, особенностями поведения повреждённых клеток мозга и временем после начала патологических реакций. Только при учёте соответствующих обстоятельств коррекция уровня NO способна реализовать защитный эффект [8, 13].

В настоящее время развитие ишемии мозга и последующее возникновение инсульта связывают с нарушениями мозгового кровотока, а также с нарушениями его регуляции системой NO [8, 11, 20-22]. Также не вызывает сомнения определяющая роль системы NO в патогенезе целого ряда заболеваний, связанных с сосудистыми нарушениями [6, 20, 23]. Целью данной работы было исследование методом ЭПР-спектроскопии интенсивности продукции NO и содержания меди (как показателя супероксиддисмутазы) в гиппокампе крыс после моделирования повреждения головного мозга различного генеза - геморрагического инсульта и травмы головного мозга. Эти исследования проводились коллективом, в котором участвовали также сотрудники Института физиологии Национальной академии наук Беларуси (НАН Беларуси) проф. В. А. Кульчицкий, А. С. Замаро, Ю. П. Токальчик, С. Г. Пашкевич, М. О. Досина.

#### Материалы и методы исследования

Эксперименты проводили на белых беспородных крысах. Моделирование геморрагического инсульта (n=10) и травмы мозга (n=10) производилось сотрудниками института физиологии НАН Беларуси, г. Минск в соответствии с утверждённым протоколом Комиссии по

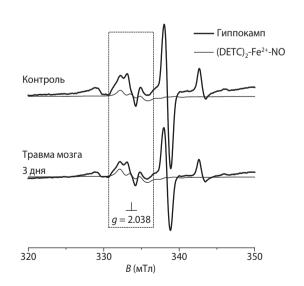
этике Института физиологии НАН Беларуси. Моделирование геморрагического инсульта производилось путём введения аутологичной крови животного с помощью микропипетки в области СА1 гиппокампа с одной стороны (имитация кровоизлияния в мозг), моделирование травмы головного мозга производилось путём механической деструкции аналогичной области под кетамин-ксилазин-ацепромазиновым наркозом. Контрольные группы для каждой серии экспериментов составляли интактные животные (n = 10 + 10), которые не подвергались хирургическим манипуляциям в области мозга. Через трое суток после моделирования геморрагического инсульта и через 3 и 7 суток после моделирования травмы головного мозга осуществляли забор гиппокампа (100 мг). Компоненты спиновой ловушки для оксида азота (ДЭТК-Na, FeSO<sub>4</sub>, sodium citrate) вводили животным за 30 мин до извлечения исследуемых тканей. Ткани гиппокампа извлекались под кетамин-ксилазин-ацепромазиновым наркозом [24, 25], образцы сразу замораживались в жидком азоте.

Основная трудность определения содержания NO в свободном состоянии в тканях и жидкостях организма заключается в чрезвычайной его активности и коротком времени жизни, что ведёт к его низкой концентрации. Одним из наиболее эффективных методов обнаружения и количественного определения NO в биологических тканях является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [26, 27] с использованием методики спиновых ловушек, метод позволяет детектировать NO в малых концентрациях [28]. Нами в качестве спиновой ловушки был применён комплекс Fe<sup>2+</sup> с диэтилдитиокарбаматом – (ДЭТК)<sub>2</sub>-Fe<sup>2+</sup>. Комплекс спиновой ловушки с NO ((ДЭТК) $_{2}$ -Fe $^{2+}$ -NO) в замороженном состоянии хорошо сохраняется, и сигнал от комплекса не изменяется в течение не менее месяца [26, 28]. Кроме того, спиновая ловушка взаимодействует с Си, образуя комплекс Си(ДЭТК), который также может быть зарегистрирован методом ЭПР-спектроскопии [29]. Подробности эксперимента и методики описаны нами ранее [7, 30]. В данном исследовании для измерений с использованием методики спиновых ловушек внутрибрюшинно вводили ДЭТК-Na в дозе 500 мг/ кг в 2,5 мл воды [23, 31]. Смесь растворов сульфата железа (FeSO<sub>4</sub>· 7H<sub>2</sub>O, Sigma, USA) в дозе 37.5 мг/кг и цитрата натрия в дозе 187.5 мг/кг (в объёме 1 мл воды на 300 г веса животного), приготовленную непосредственно перед введением, вводили подкожно в три точки - правое и левое бедро и в ростральную часть межлопаточной области. Измерения спектров комплексов (ДЭТК)<sub>2</sub>-Fe<sup>2+</sup>-NO и Cu(ДЭТК)<sub>2</sub> проводили на спектрометрах фирмы Брукер Х диапазона (9.50 ГГц) EMX/plus с температурной приставкой ER 4112HV и ER 200 SRC при модуляции магнитного поля 100 кГц, амплитуды модуляции 2 Гс, мощности СВЧ излучения 30 мВт, временной константе 200 мс и температуре 77 К в пальчиковом Дьюаре фирмы Брукер. Амплитуда модуляции, усиление и мощность СВЧ были подобраны таким образом, чтобы избежать перемодуляции и насыщения сигнала ЭПР, и сохранялись одинаковыми на протяжении всех измерений.

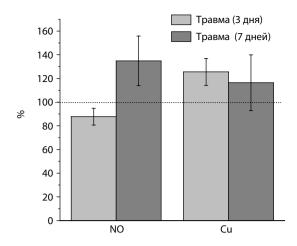
При статистической обработке получали среднее значение измеряемой величины и стандартную ошибку среднего  $M \pm SEM$ . С применением t-критерия Стьюдента и U-критерия Манна-Уитни [32] проверяли достоверность отличия средних значений уровней NO и меди в гиппо-кампе контрольных крыс и крыс после моделирования геморрагического инсульта и травмы головного мозга. Различия считали значимыми при p < 0.05.

# Результаты исследования и их обсуждение

Регистрировали спектры ЭПР у крыс как после травмы головного мозга, так и после геморрагического инсульта, в качестве контроля тестировались интактные животные. Пример спектра ЭПР гиппокампа интактной крысы (контроль) и крысы через 3 суток после моделирования травмы головного мозга приведён на рис. 1. Сигнал от комплекса (ДЭТК)<sub>2</sub>-Fe<sup>2+</sup>-NO имеет характерный триплетный вид со значением g-фактора, равным 2.038, кроме него наблюдался сигнал от меди [9, 27, 28]. При анализе сигналы от  $((ДЭТК)_2-Fe^{2+}-NO)$  и  $((ДЭТК)_2-Cu)$  вычитали из зарегистрированных спектров с таким подбором их амплитуд, который позволял добиваться минимального остатка сигнала. На рис. 1, кроме наблюдаемых спектров, приведены сигналы от комплекса (ДЭТК)<sub>2</sub>-Fe<sup>2+</sup>-NO с подобранными амплитудами. Рисунок 2 демонстрирует, что после моделирования травмы головного мозга в гиппокампе не обнаружено достоверных изменений уровня NO как на 3 сутки, так и на 7 сутки после травмы. Не было также обнаружено изменений содержания меди.



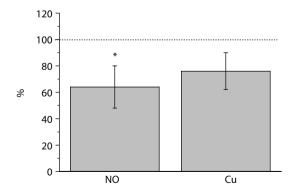
**Рис. 1.** Спектры ЭПР тканей гиппокампа контрольной крысы и крысы через 3 дня после травмы головного мозга. Показаны сигналы образца ткани гиппокампа и вычисленный вклад комплекса (DETC)<sub>2</sub>-Fe<sup>2+</sup>-NO в наблюдаемом спектре. Крысы были инъецированы компонентами спиновой ловушки для образования комплекса (DETC)<sub>2</sub>-Fe<sup>2+</sup>-NO.  $g_{\rm cp}=2.038$ . Пунктиром выделена область детекции NO в наблюдаемом сигнале.



**Рис. 2.** Изменение продукции NO и Cu в гиппокампе крысы через 3 и 7 дней после моделирования травмы головного мозга (brain injury), где ось ординат — средняя интегральная интенсивность (в % от контроля) сигнала комплексов (DETC) $_2$ -Fe $^2$ +-NO и (ДЭТК) $_2$ -Cu.

Статистический анализ показывает отличия в амплитуде (ДЭТК)<sub>2</sub>-Fe<sup>2+</sup>-NO в спектрах образцов гиппокампа контрольных животных и животных после геморрагического инсульта. Усреднённые данные экспериментов с моделированием геморрагического инсульта, приведённые на рис. 3, показывают достоверное снижение продукции NO в гиппокампе на 3 сутки после моделирования геморрагического инсульта в среднем на 36% и чёткую тенденцию к снижению содержания меди (в среднем на 24%, однако изменения количества меди были статистически недостоверными).

Таким образом, инсульт, вызванный кровоизлиянием в мозг, сопровождается снижением продукции NO в гиппокампе и тенденцией к снижению содержания меди. Хотелось бы отметить, что снижение продукции NO нами было показано ранее в модели ишемического инсульта, когда гипоксия мозга вызывалась перевязкой сонных артерий [13]. Исходя из факта снижения уровня меди (как показателя 1-й и 3-ей субъединиц супероксид-



**Рис. 3.** Изменение продукции NO и Cu в гиппокампе на 3 сутки после моделирования геморрагического инсульта (hemor.stroke), где \* – достоверное отличие от контроля при уровне p < 0.05. Ось ординат – средняя интегральная интенсивность (в % от контроля) сигнала комплексов (DETC)<sub>2</sub>-Fe<sup>2+</sup>-NO и (ДЭТК)<sub>2</sub>-Cu.

дисмутазы), можно считать, что инсульт сопровождается не только снижением продукции NO, но и ослаблением антиоксидантной системы гиппокампа, что дополнительно ухудшает функциональное состояние нервной ткани. Травма головного мозга часто вызывает последствия, прежде всего двигательные, очень схожие с таковыми при инсульте. Однако полученные результаты показывают, что молекулярные механизмы у этих двух форм патологий не совпадают. Моделирование травмы головного мозга, в отличие от гипоксии при геморрагическом инсульте, не сопровождается достоверным изменениям продукции NO и содержания меди в гиппокампе мозга крысы, особенно это относится к системе NO.

Авторы благодарят сотрудников института физиологии НАН Беларуси, г. Минск проф. Кульчицкого В.А., Замаро А.С., Токальчик Ю.П., Пашкевич С.Н., Досину М.О. за проведённые эксперименты по моделированию геморрагического инсульта и травмы головного мозга.

- Galgano M., Toshkezi G., Qiu X., Russell T., Chin L., Zhao L.-R.: Cell Transplant. 26, no. 7, 1118–1130 (2017)
- Bolanos J.P., Almeida A.: Biochimica et Biophysica Acta. 1411, 415–436 (1999)
- Serrano J., Fernández A.P., Martínez-Murillo R., Alonso D., Rodrigo J., Salas E., Mourelle M., Martínez A.: Int. J. Mol. Med. 19, no. 2, 229–236 (2007)
- Bramlett H.M., Dietrich W.D.: J. Cereb. Blood Flow Metab. 24, no. 2, 133–150 (2004)
- Calabrese V., Mancuso C., Calvani M., Rizzarelli E., Butterfield D.A., Stella A.M.G.: Nature Rev. Neurosci. 8, 767–775 (2007)
- 6. Pacher P., Beckman J.S., Liaudet L.: Physiol. Rev. 87, 315-427 (2007)
- Gainutdinov Kh.L., Gavrilova S.A., Iyudin V.S., Golubeva A.V., Davydova M.P., Jafarova G.G., Andrianov V.V., Koshelev V.B.: Appl. Magn. Reson. 40, no. 3, 267–278 (2011)
- Remizova M.I., Kochetygov N.I., Gerbout K.A., Lakomkin V.L., Timoshin A.A., Burgova E.N., Vanin A.F.: Eur. J. Pharmacol. 662, no. 1–3, 40–46 (2011)
- 9. Salykina M.A., Sorokina E.G., Krasilnikova I.A., Reutov V.P., Pinelis V.G.: Bull. Exp. Biol. Med. 155, no. 1, 40–43 (2013)
- Дерягин О.Г., Гаврилова С.А., Буравков С.В., Андрианов В.В., Яфарова Г.Г., Гайнутдинов Х.Л., Кошелев В.Б.: Журнал неврологии и психиатрии им. С.С. Корсакова 116, №8, 17–23 (2016)
- 11. Manukhina E.B., Malyshev I.Y., Smirin B.V., Mashina S.Y., Saltykova V.A., Vanin A.F.: Nitric Oxide 3, no 5, 393–401 (1999)
- 12. Steinert J.R., Chernova T., Forsythe I.D.: Neuroscientist 16, 435–452 (2010)
- Andrianov V.V., Yafarova G.G., Pashkevich S.G., Tokalchik Y.P., Dosina M.O., Zamaro A.S., Bogodvid T.Kh., Iyudin V.S., Bazan L.V., Denisov A.A., Kulchitsky V.A., Gainutdinov Kh.L.: Appl. Magn. Reson. 51, no. 4, 375–387 (2020)
- Реутов В.П., Охотин В.Е., Шуклин А.В., Сорокина Е.Г., Косицын Н.С., Гурин В.Н.: Успехи физиол. наук 38, №4, 39–58 (2007)
- Андрианов В.В., Ситдиков Ф.Г., Гайнутдинов Х.Л., Юртаева С.В., Обыночный А.А., Яфарова Г.Г., Муранова Л.Н., Каримов Ф.К., Чиглинцев В.М., Июдин В.С.: Онтогенез 39, №6, 437–442 (2008)
- Timoshin A.A., Pisarenko O.I., Tskitishvili O.V., Serebriakova L.I., Studneva I.M., Drobotova D.Iu., Ruuge E.K., Vanin A.F.: Biofizika 55, no 6, 1099–1107 (2010)
- Artinian L, Zhongm L, Yangm H, Rehderm V.: Eur. J. Neurosci. 36, 3333–3343 (2012)
- Balaban P.M., Roshchin M.V., Timoshenko A.Kh., Gainutdinov Kh.L., Bogodvid T.Kh., Muranova L.N., Zuzina A.B., Korshunova T.A.: Eur. J. Neurosci. 40, 2963–2970 (2014)

- Garry P.S., Ezra M., Rowland M.J., Westbrook J., Pattinson K.T.: Exp. Neurol. 263, 235–243 (2015)
- Terpolilli N.A., Moskowitz M.A., Plesnila N. J. Cerebral Blood Flow & Metabolism 32, no. 7, 1332–1346 (2012)
- 21. Андрианов В.В., Яфарова Г.Г., Июдин В.С., Гайнутдинов Х.Л.: Казанский физико-технический институт им. Е.К.Завойского 2014. Ежегодник 2014. С. 45–48. Казань: КФТИ КазНЦ РАН, 2015.
- 22. Андрианов В.В., Яфарова Г.Г., Июдин В.С., Гайнутдинов Х.Л.: Казанский физико-технический институт им. Е.К.Завойского 2016. Ежегодник С. 44–46. Казань: ФИЦ КазНЦ РАН, 2017.
- Andrianov V.V., Pashkevich S.G., Yafarova G.G., Denisov A.A., Iyudin V.S., Bogodvid T.Kh., Dosina M.O., Kulchitsky V.A., Gainutdinov Kh.L.: Appl. Magn. Reson. 47, no. 9, 965–976 (2016)
- Deryagin O.G., Gavrilova S.A., Gainutdinov Kh.L., Golubeva A.V., Andrianov V.V., Yafarova G.G., Buravkov S.V., Koshelev V.B.: Front. Neurosci. 11, 427 (2017)

- Shanko Y., Zamaro A., Takalchik S.Y., Koulchitsky S., Pashkevich S., Panahova E., Navitskaya V., Dosina M., Denisov A., Bushuk S., Kulchitsky V.: Biomed. J. Sci. Tech. Res. 7, no. 5, MS.ID.001567 (2018)
- Vanin A.F., Huisman A., Van Faassen E.E.: Methods in Enzymology 359, 27–42 (2003)
- 27. Hogg N.: Free Radical Biology & Medicine 49, 122-129 (2010)
- Микоян В.Д., Кубрина Л.Н., Ванин А.Ф.: Биофизика 39, 915–918 (1994)
- van Faassen E.E., Koeners M.P., Joles J.A., Vanin A.F.: Nitric Oxide 18, 279–286 (2008)
- Гайнутдинов Х.Л., Андрианов В.В., Июдин В.С., Юртаева С.В., Яфарова Г.Г., Файзуллина Р.И., Ситдиков Ф.Г.: Биофизика 58, №2, 276–280 (2013)
- Ismailova A.I., Gnezdilov O.I., Muranova L.N., Obynochny A.A., Andrianov V.V., Gainutdinov Kh.L., Nasyrova A.G., Nigmatullina R.R., Rakhmatullina F.F., Zefirov A.L.: Appl. Magn. Reson. 28, 421–430 (2005).
- 32. Лакин Г.Ф.: Биометрия. М.: Высшая школа, 1990. 113 с.

# Изучение спиновой динамики диметаллофуллерена Sc<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(CH<sub>2</sub>Ph)

Р. Б. Зарипов, Ю. Е. Кандрашкин

Отдел химической физики, лаборатория спиновой физики и спиновой химии

В данной работе приведены результаты исследования эндоэдрального фуллерена с димером скандия методами электронного парамагнитного резонанса в различных частотных диапазонах и температурных режимах. Показано, что неспаренный электрон на связывающей орбитали диметалла имеет сильное сверхтонкое взаимодействие с ядрами скандия, сравнимое с Зеемановским взаимодействием. Это свойство приводит к существенному влиянию флип-флоп переходов между спинами электрона и ядер на спектральные характеристики эндофуллерена.

### Введение

Поиск материалов для элементной базы квантовой информатики является актуальной задачей. Спиновая система отдельных молекул имеет определённые преимущества в этой области из-за чётко определённой структуры и масштабируемости, а также длинных времен спиновой релаксации. Известно, что одной из основных причин потери спиновой когерентности является взаимодействие с окружающими парамагнитными центрами и магнитными ядрами. Инкапсуляция спиновой системы внутри прочного молекулярного контейнера является привлекательной стратегией для изоляции спинов от окружающей среды. Особенная роль в этой области принадлежит эндроэдральные фуллеренам благодаря способности углеродного каркаса к химической стабилизации и магнитному экранированию спиновой подсистемы.

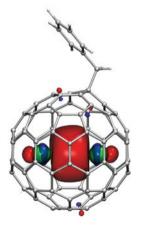
В данной работе мы приводим результаты исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) димера скандия в стабильном бензильном моноаддукте  $Sc_2@C_{80}(CH_2Ph)$  [1–4]. В работах [1, 2] было установлено, что при синтезе данного соединения плотность неспаренного электрона полностью локализуется на молекулярной орбитали, связывающей два атома металла и сформированной spd-гибридизацией атомарных орбиталей. Это приводит к сильному сверхтонкому взаимодействию электронного спина с ядерными спинами скандия  $^{45}Sc$  с константой сверхтонкого взаимодействия a=18.2 мТл (510 МГц) [3, 4] и даёт полностью разрешённый спектр ЭПР, состоящий из 64 линий. Расщепление присутствует даже при низких температурах, когда, казалось бы, молекулярная динамика полностью заморожена.

### Результаты и обсуждение

Эндофуллерен  $Sc_2@C_{80}(CH_2Ph)$  был синтезирован по оригинальной схеме в группе Алексея Попова (ИФТТ г. Дрездена, Германия) [1, 2]. На рис. 1 показано распределение плотности неспаренного электрона данного

соединения, рассчитанное методами теории функционала плотности. Видно, что электронная плотность в  $Sc_2@C_{80}(CH_2Ph)$  полностью локализована на димере металла.

ЭПР-измерения проводились на спектрометре Elexsys Е580/Е680 с использованием стандартных коммерческих резонаторов (Bruker) и низкотемпературного продува ITC503 (Oxford). Спектры ЭПР Sc<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(CH<sub>2</sub>Ph), растворённого в d-толуоле, записанные при комнатной температуре в X-, Q- и W-диапазонах частот на 9.8, 34.2 и 94.1 ГГц, соответственно, показаны на рис. 2. Спектры ЭПР в W- и Q-диапазонах (рис. 2a и б) демонстрируют чёткую сверхтонкую мультиплетную структуру, состоящую из 15 групп линий, отстоящих на расстоянии 18.2 мТл. Каждая группа соответствует определённой проекции  $m_I = 0, \pm 1,... \pm 7$  полного спина I = 7 ядер димера  $Sc_2$  $(I(^{54}Sc) = 7/2)$ . Резонансные положения хорошо согласуются со значениями изотропной константы СТВ a = 18.2 мТл(509.5 МГц) и изотропного д-фактора 1.9955. Благодаря большому значению константы а спектры ЭПР зависят от несекулярной части спин-гамильтониана, описывающей электрон-ядерные флип-флоп переходы. В результате



**Рис. 1.** Распределение электронной плотности неспаренного электрона в низкоэнергетическом конформере  $Sc_2@C_{80}(CH_2Ph)$  по данным расчётов методом теории функционала плотности.

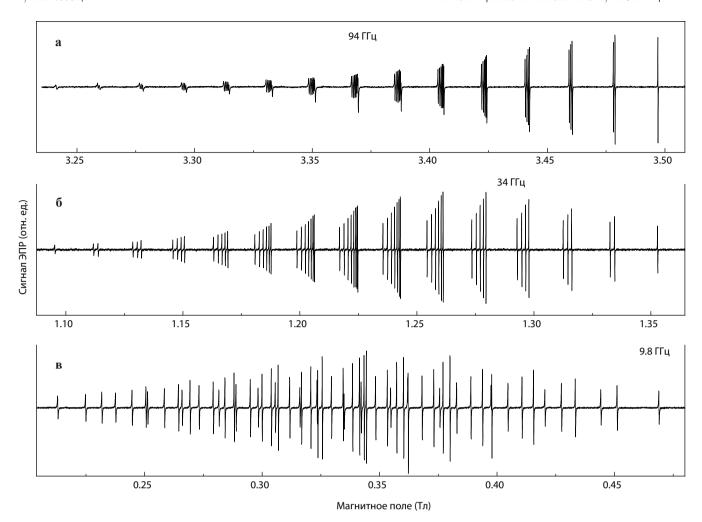


Рис. 2. Спектры ЭПР, записанные на частотах: а 94.1 ГГц, б 34.2 ГГц и в 9.8 ГГц при комнатной температуре.

положение резонансных линий зависит не только от проекции ядерного спина  $m_{I}$ , но и от значения полного спина І. Поэтому каждая группа расщепляется на отдельные линии, а спектр ЭПР становится полностью разрешённым, т.е. наблюдаются все 64 резонансных перехода. В Х-диапазоне частот соседние группы линий перекрываются, но всё так же остаются полностью разрешёнными (рис. 2в).

Как видно из рис. 3, при охлаждении образца ниже комнатной температуры спектр ЭПР претерпевает значительные изменения. Начиная приблизительно с температуры 140 К, спектры ЭПР практически больше не меняются и остаются разрешёнными до температуры жидкого гелия.

Экспериментальные спектры хорошо описываются с учётом взаимодействия электронного спина с двумя эквивалентными ядрами

$$\mathcal{H} = \mu_{\rm B} \mathbf{B} \mathbf{g} \mathbf{S} + \gamma \mathbf{B} \mathbf{I} + \mathbf{S} \mathbf{A} \mathbf{I} , \qquad (1)$$

где S – оператор электронного спина S;  $I = I_1 + I_2$  – оператор полного ядерного спина I; **g** и **A** – g-тензор и тензор сверхтонкого взаимодействия (СТВ); В – магнитное поле.

В случае эквивалентных ядер спиновая динамика зависит только от свойств полного ядерного спина I, поэтому мультиплеты с разными значениями I могут быть оценены независимо. Гамильтониан сохраняет полное магнитное квантовое число электронного и ядерного спинов. В рамках этого подхода собственные состояния такой системы могут быть найдены аналитически. В частности, энергии гамильтониана (1) выглядит следующим образом:

$$E_{\pm}(j,m) = \frac{1}{2}\hbar \left[ -\frac{1}{2}a + (2m\pm 1)\omega_{n} + \sqrt{\left(\omega_{0} - \omega_{n} + \left(m \pm \frac{1}{2}\right)a\right)^{2} + a^{2}\left(j(j+1) - m(m\pm 1)\right)} \right]$$
(2)

Здесь нижние индексы ± используются для обозначения состояний спина электрона, а ј и т соответствуют состоянию суммарного спина ядер в секулярном приближении спин-спиновых взаимодействий.

Резонансные положения линий ЭПР при высоких температурах (230–300 К) могут быть хорошо описаны

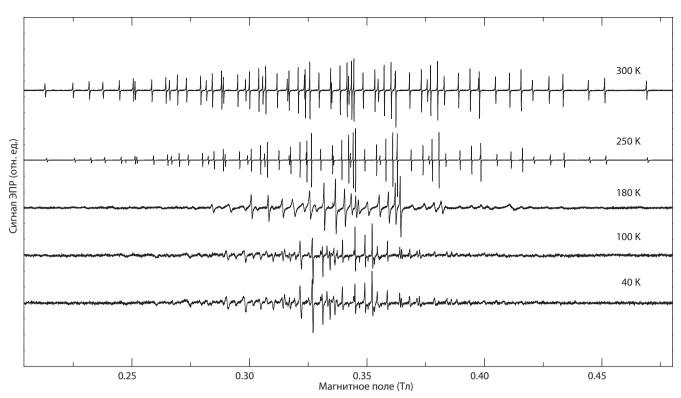
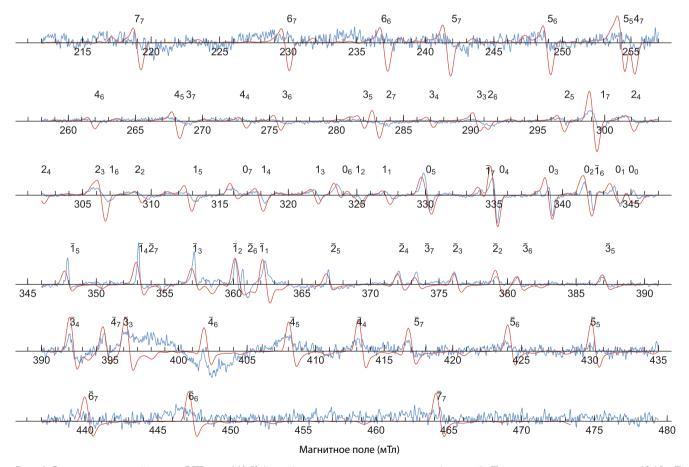


Рис. 3. Температурная зависимость спектров ЭПР Х-диапазона частот.



**Рис. 4.** Экспериментальный спектр ЭПР при 140 К (синий) и результаты моделирования (красный). Параметры моделирования  $a=18.15\,$  мТл, параметр аксиальной анизотропии СТВ  $\Delta a=2.2\,$  мТл, g=1.995, аксиально-анизотропная часть g-фактора  $\Delta g=0.0073,$  константа ядерного квадрупольного взаимодействия (ЯКВ) 1 МГц (0.036 мТл).

изотропным Зеемановским и сверхтонким взаимодействиями (СТВ). Анализ спектров показывает, что все линии описываются функцией Лоренца с одинаковой интегральной интенсивностью. Ширина линий определяется неполным усреднением анизотропной части взаимодействия с внешним полем и СТВ, которые зависят от значений *ј* и *т*. Резонансные линии могут быть дополнительно уширены за счёт процессов бимолекулярного спинового обмена, которые ускоряются при более высоких температурах и больших концентрациях эндофуллеренов.

Спектры ЭПР ниже температуры плавления (178 К) остаются хорошо разрешёнными, хотя наблюдаются значительные изменения формы спектра. Ниже точки плавления толуола фуллерены замораживаются в растворителе, и форма спектра изменяется из-за анизотропных взаимодействий, которые приводят к неоднородному уширению линий. Общая форма спектра ниже точки плавления остаётся одинаковой в диапазоне 160–180 К. В этом диапазоне углеродный каркас фуллерена заморожен, а форма спектров ЭПР определяется движением эндоэдрального фрагмента. Это движение частично уменьшает анизотропию спин-спиновых взаимодействий, что проявляется в изменении резонансных условий.

Движение эндоэдрального фрагмента "замораживается" в интервале 150-160 К, оно проявляется как прекращение изменений формы спектра. Дальнейшее понижение температуры вплоть до температуры жидкого гелия не ведёт к изменению спектральных характеристик.

Сравнение спектров ЭПР в жидкой и твёрдой фазах показывает, что при понижении температуры максимумы линий смещаются в сторону более слабых полей, а также происходит сильное затухание амплитуды резонансных линий с небольшими значениями ј и т. Наиболее резкое падение интенсивности происходит для перехода j = m = 0 (около 345 мТл). Теоретический анализ и численное моделирование показывают, что эта особенность связана с проявлением ЯКВ.

В качестве примера рис. 4 показаны экспериментальный и смоделированные спектры ЭПР при 140 К. Видно, что модельный спектр неплохо описывает экспериментальные данные. Согласие особенно хорошее в центре спектра, тогда как по бокам рассчитанные резонансные переходы имеют меньшую ширину по сравнению с экспериментом. Это несоответствие может быть связано с ограничениями модели, которая не учитывает следующие факторы:

- погрешность, связанная с осевой симметрией тензоров, растёт с увеличением величины полного спина ядер;
- влияние вращательных флуктуаций диатома увеличивается с увеличением значения ядерного спина, что приводит к большей ширине линий по сторонам спектра; модель не учитывает влияние ЯКВ на флуктуации спиновой подсистемы ядер.

Несмотря на указанные неточности, мы можем констатировать, что все наблюдаемые свойства могут быть разумно объяснены в рамках теоретической модели, а также численными расчётами.

#### Заключение

Полная локализация неспаренной электронной спиновой плотности на димере скандия даёт необычно большую величину константы СТВ a = 18.2 мТл (509.5 МГц). Такое большое значение константы СТВ ведёт к полному разрешению спектра ЭПР, содержащем в общей сложности 64 узкие линии, которые наблюдаются во всех трёх частотных диапазонах. Спектр остаётся разрешённым даже при низких температурах, когда любое движение эндофуллерена заморожено. Каждую из линий ЭПР можно однозначно отнести к резонансному переходу между конкретными электронно-ядерными квантовыми состояниями, что позволяет адресно возбуждать определённые переходы и создавать суперпозицию соответствующих спиновых состояний.

Уникальные свойства эндофуллерена  $Sc_2@C_{80}(CH_2Ph)$ , описанные выше, позволяют охарактеризовать внутри- и межмолекулярные процессы, связанные со спиновой подсистемой. Нами было показано, что анизотропные сверхтонкие и ядерные квадрупольные взаимодействия вносят различный вклад в неоднородную ширину линий. Анализ изменения спектров ЭПР в зависимости от температуры показал три режима движения молекул. В жидкой фазе раствора толуола наблюдается свободное вращение как фуллеренового каркаса, так и его эндоэдрального фрагмента. Ниже точки стеклования растворителя, вращение фуллереновой клетки замораживается, в то время как внутренний фрагмент остаётся подвижным. Дальнейшее охлаждение образца ведёт к замедлению его движения, которое полностью замораживается при температурах ниже 140 К.

Авторы благодарны своим коллегам Попову А.А. и Катаеву В.Е. из Института твёрдого тела и материаловедения г. Дрездена (Германия) за синтез образцов и плодотворную дискуссию.

- 1. Liu F., Velkos G., Krylov D.S., Spree L., Zalibera M., Ray R., Samoylova N.A., Chen C.-H, Rosenkranz M., Schiemenz S., Ziegs F., Nenkov K., Kostanyan A., Greber T., Wolter A.U.B., Richter M., Büchner B., Avdoshenko S.M. and Popov A.A.: Nat. Commun. 10, 571 (2019)
- 2. Liu F., Krylov D.S., Spree L., Avdoshenko S.M., Samoylova N.A., Rosenkranz M., Kostanyan A., Greber T., Wolter A.U.B., Büchner B., Popov A.A.: Nat. Commun. 8, 16098 (2017)
- 3. Zaripov R.B., Kandrashkin Y.E., Salikhov K.M., Buchner B., Liu F., Rosenkranz M., Popov A.A,. Kataev V.: Nanoscale 12, 20513-20521 (2020)
- 4. Kandrashkin Y.E., Zaripov R.B., Liu F., Büchner B., Kataev V., Popov A.A.: Phys. Chem. Chem. Phys. 23, 18206–18220 (2021)

# Усиление интеркомбинационных переходов хромофора за счёт резонансного переноса энергии на удалённый спин

Ю. Е. Кандрашкин

Отдел химической физики, лаборатория спиновой физики и спиновой химии

Рассмотрен новый механизм интеркомбинационных переходов (ИКП) в связанных трёхспиновых системах, состоящих из хромофора и присоединённого радикала. Показано, что энергия возбуждённого состояния хромофора может перейти на радикал, при наличии спин-орбитального взаимодействия радикала и разных значений обменного взаимодействия его электрона с двумя неспаренными электронами хромофора. Этот перенос энергии сопровождается синглет-триплетным ИКП на хромофоре. Эффективность процесса резко возрастает, когда энергия электронного возбуждения радикала близка к расщеплению состояний S<sub>1</sub>-T<sub>1</sub> хромофора.

# Введение

В молекулярных системах, состоящих из хромофора с присоединённым радикалом, возбуждение хромофора и последующая его релаксация приводят к образованию связанной триплет-дублетной (ТД) спиновой системы, которая имеет неравновесную электронную спиновую поляризацию. Во многих таких системах обменное взаимодействие между триплетом и дублетом ожидается достаточно сильным для того, чтобы разделить спиновую подсистему на так называемые трип-дублетные (2T) и трип-квартетные (<sup>4</sup>T) состояния, но недостаточным для существенного перемешивания синг-дублетных (2S) и <sup>2</sup>T состояний [1]. В таких умеренно связанных системах ожидается, что состояние <sup>2</sup>S может перейти в состояния <sup>2</sup>Т и <sup>4</sup>Т под действием спин-орбитального взаимодействия (СОВ), которое вызывает интеркомбинационный переход (ИКП) в пределах хромофорной субъединицы. В литературе обсуждаются также некоторые другие механизмы депопуляции возбуждённых синг-дублетных состояний, включая состояния с переносом заряда.

Ранее нами был предложен новый механизм усиления ИКП из синг-дублетного состояния в умеренно связанных ТД-комплексах [2]. Согласно предложенному механизму, этот переход может произойти в результате резонансного переноса энергии от хромофора к радикалу с участием синглетного перехода хромофора в триплетный. Для этого механизма важны два фактора: 1) ненулевая разность обменных взаимодействий удалённого радикала с двумя неспаренными электронами хромофора (ДЈ-взаимодействие [1]), чтобы частично разрешить синглет-триплетные переходы хромофора, и 2) близость разности уровней энергии  $S_1$ - $T_1$  ( $\Delta E(S_1$ - $T_1) \approx J_0$ ) и энергии возбуждения стабильного радикала ( $\Delta E_{uv}$ ). При этих условиях СОВ удалённого радикала может способствовать ИКП хромофора. В целом, интерференция  $\Delta J$ - и СО-взаимодействий приводит к ИКП, в результате которого хромофор переходит из возбуждённого синглетного состояния в триплетное,

а радикал — из основного состояния в возбуждённое. Здесь мы приводим некоторые результаты, полученные в рамках данного механизма.

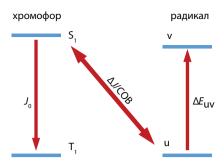
# Результаты

Спин-гамильтониан трёх неспаренных электронов, расположенных на орбиталях a и b хромофора и орбитали u радикала в случае умеренно-связанной ТД-системы, определяется в основном обменным взаимодействием между ними:

$$\mathcal{H}_{I} = -J(a,b)\mathbf{S}_{a}\cdot\mathbf{S}_{b} - J(a,u)\mathbf{S}_{a}\cdot\mathbf{S}_{u} - J(b,u)\mathbf{S}_{b}\cdot\mathbf{S}_{u}$$

Здесь J(a,b) описывает обменный интеграл электронов, расположенных на орбиталях a и b. Аналогично определены взаимодействия и для других пар. Для типичных ТД-систем соблюдается неравенство:  $\Delta J = (J(a,u) - J(b,u))/2 \ll J_0 = J(a,b)$ . В пределе  $\Delta J = 0$  собственные функции возбуждённых состояний  $^2$ S ( $\phi_{SD}$ ),  $^2$ T ( $\phi_{TD}$ ), и  $^4$ T ( $\phi_{TO}$ ) равны:

$$\begin{split} \phi_{\text{SD}} &= \begin{cases} (\mid a\overline{b}u\mid - \mid \overline{a}bu\mid)/\sqrt{2} \\ (\mid a\overline{b}\overline{u}\mid - \mid \overline{a}b\overline{u}\mid)/\sqrt{2} \end{cases}, \\ \phi_{\text{TD}} &= \begin{cases} (2\mid ab\overline{u}\mid - \mid a\overline{b}u\mid - \mid \overline{a}bu\mid)/\sqrt{6} \\ (-2\mid \overline{a}\overline{b}u\mid + \mid \overline{a}b\overline{u}\mid + \mid a\overline{b}\overline{u}\mid)/\sqrt{6} \end{cases} \\ \phi_{\text{TQ}} &= \begin{cases} |abu| \\ (|ab\overline{u}| + |a\overline{b}u| + |\overline{a}bu|)/\sqrt{3} \\ (|\overline{a}\overline{b}u| + |\overline{a}b\overline{u}| + |a\overline{b}\overline{u}|)/\sqrt{3} \end{cases} \end{split}$$



**Рис. 1.** Схема уровней энергии для  $\Delta J/{\rm COB}$ -механизма и процесс переноса энергии от хромофора к радикалу.

Различие обменных взаимодействий радикала с двумя неспаренными электронами хромофора  $\Delta J \neq 0$  ведёт к перемешиванию состояний  $\phi_{SD}$  и  $\phi_{TD}$ . Известно, что перемешивание этих волновых функций играет существенную роль в депопуляции возбуждённого синг-дублетного состояния в порфиринах, центрированных парамагнитными металлами. Скорость перехода быть оценена как:  $k_{\Delta J}=(2\pi/\hbar)\kappa^2 F_{\rm D}$ , где  $F_{\rm D}$  — фактор Франка-Кондона, а  $\kappa=\langle\phi_{\rm SD}|\mathscr{H}|\phi_{\rm TD}\rangle=(\sqrt{3}/2)\Delta J/J_0$ . В умеренно связанной системе обменные взаимодействия имеют характерные значения  $J_0 \sim 10^4 \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta J \sim 1 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому обычно этот канал депопуляции мал по сравнению ИКП, индуцированными антисимметричной частью СОВ. Однако энергетический зазор между дублетными состояниями может быть значительно уменьшен, если имеются переходы между основным (и) и возбуждённым (у) состояниями радикала за счёт СОВ радикала (см. рис. 1). Переход между этими состояниями определяется СОВ радикала и в линейном приближении теории возмущений пропорционален  $|\langle \phi_{SD}|\mathcal{H}|\phi_{TD}\rangle|^2/\Delta E_{uv}^2$ . Скорость ИКП в этом случае равна:

$$k'_{\rm MK\Pi} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\Delta J^2}{(J_0 - \Delta E_{uv})^2} \frac{\left|\left\langle v \middle| \mathscr{H}_{\rm CO} \middle| u \right\rangle\right|}{\Delta E_{uv}^2} F_R \,.$$

Отметим, что спин-орбитальное взаимодействие радикала имеет значения порядка 10– $100~{\rm cm}^{-1}$ , которое обычно значительно превосходит антисимметричную часть СОВ хромофора при обычном канале депопуляции синглетного состояния хромофора. Таким образом, в пределе  $\Delta E_{uv} \rightarrow J_0$ ,  $\Delta J$  механизм, действующий совместно с СОВ радикала, может существенно повысить скорость ИКП.

Метастабильные состояния ТД-системы, образующиеся в результате депопуляции синг-дублетного состояния, заселяются неравновесно. Поэтому неравновесная спи-

новая поляризация электронов используется для исследования механизмов ИКП. Спиновые населённости в системе координатах, связанной с принципиальными осями молекулы  $\xi = x, y, z$ , пропорциональны скоростям ИКП. Матрицы плотности метастабильных состояний  $^2$ T и  $^4$ T могут быть выражены через компоненты СОВ ( $\lambda$ ) следующим образом:

ИКП, индуцированные СОВ:

$$\rho_{\rm IKHI} \sim \sum_{\xi} \frac{(\lambda_{a,\xi} - \lambda_{b,\xi})^2}{\Delta E_{\rm ST,\xi}^2} \frac{(1 - S_{T,\xi}^2)}{16} \; ; \label{eq:rhokhi}$$

- $\Delta J$ -механизм:  $\rho_{\Delta J} \sim \kappa^2 (1 2 \mathbf{S}_{\mathrm{T}} \cdot \mathbf{S}_{\mathrm{u}})/3$ ;
- резонансный ∆J/СОВ механизм:

$$\rho_{\rm MKII}^{\prime} \sim \sum_{\xi} \frac{\Delta J^2 \lambda_{u,\xi}^2}{\left(J_0 - \Delta E_{uv}\right)^2 \Delta E_{uv}^2} S_{T,\xi}^2 \; . \label{eq:rhomogeneous}$$

Таким образом, анализ спиновой поляризации методами времяразрешённого электронного парамагнитного резонанса может помочь выявить механизмы ИКП фотовозбуждённых ТД-систем.

### Выводы

В данной работе рассмотрен новый механизм ИКП для хромофора с жёстко присоединённым парамагнитным центром. Он основан на резонансном переносе энергии от хромофора к радикалу с участием синглет-триплетного перехода хромофора. Важным аспектом  $\Delta J/\text{COB}$  ИКП является то, что синглет-триплетные переходы хромофора становятся частично разрешёнными, благодаря неравному обменному взаимодействию удалённого электрона с неспаренными электронами хромофора.

Этот механизм может способствовать процессам в системах с нарушением правила Вавилова-Каша ( $S_{n>1} \to T_1$ ), и потенциально может быть интересен для удвоения возбуждённых состояний за счёт расщепления энергии возбуждённого синглетного состояния в эмиттерах, излучающих в ближнем инфракрасном диапазоне.

- 1. Kandrashkin Y.E., van der Est A.: J. Chem. Phys. 151, 184301 (2019)
- Kandrashkin Y.E., van der Est A.: J. Phys. Chem. Lett. 12, 7312–7318 (2021)

# Молекулярная модель протекторного влияния трегалозы на перенос электрона в комплексах фотосистемы 1, основанная на гипотезе о различной адсорбции трегалозы на белке и принципе Ле Шателье-Брауна

А. А. Суханов, К. М. Салихов

Отдел химической физики, лаборатория спиновой физики и спиновой химии

Проведены измерения частот модуляции спада сигналов электронного спинового эха (ESEEM) в трегалозной матрице пигмент-белковых комплексов фотосистемы 1, лишённых терминальных железо-серных кластеров FA/FB и субъединицы PsaC и лишённые всех трёх железо-серных кластеров. В этих системах в рамках предлагаемой модели ожидалось, что эффекта уменьшения частоты ESEEM не будет или он будет уменьшен по сравнению с интактными комплексами. Полученные данные были использованы для проверки предложенной нами модели стабилизирующего и криопротекторного влияния трегалозы на функционирование реакционного центра фотосистемы 1.

#### Введение

Некоторые растения, насекомые и микроорганизмы могут выжить при очень неблагоприятных внешних условиях значительное время. Оказывается, что в этих условиях указанные организмы накапливают много дисахаридов, например, трегалозу. Мы исходим из того, что трегалоза в определённых пределах изменения температуры и влажности может сохранять неизменной архитектуру важнейшей части фотосистем (ФС), которая называется реакционным центром (РЦ) и в которой осуществляется максимально эффективно разделение зарядов. Архитектура РЦ задаётся расстояниями между кофакторами РЦ. Поэтому в нашей работе мы измеряем расстояние между кофакторами РЦ, используя методы нанометрологии, которые предлагает спектроскопия электронного парамагнитного резонанса. А именно, мы измеряем частоту модуляции  $\Omega_{\mathrm{mod}}$  сигнала спинового эха, вызванного спин-спиновым диполь-дипольным взаимодействием между разделёнными зарядами в РЦ. Эта частота известным образом связана с расстоянием между разделёнными зарядами.

Ранее нами были изучены таким путём разделённые заряды в РЦ интактной ФС-1 в трегалозной матрице в интервале температур 150–280 К. При повышении температуры измеряемая частота модуляции показала заметный красный сдвиг. Нами были приведены обоснования для утверждения, что этот сдвиг частоты диполь-дипольного взаимодействия не связан с термическим расширением РЦ при нагревании, а связан со сдвигом этой частоты за счёт случайной модуляции диполь-дипольного взаимодействия случайными переворотами спина электрона на восстановленном акцепторе-хиноне в РЦ в интактной ФС-1 [1]. Релаксаторами для электрона на хиноне выступают железо-серные парамагнитные комплексы в РЦ ФС-1.

На основе экспериментального факта, что в интактной ФС-1 в трегалозных матрицах расстояние между кофак-

торами реакционного центра не меняется в интервале 150–280 К, мы сформулировали модель стабилизирующего и криопротекторного влияния трегалозы на функционирование РЦ ФС-1 [1].

Мы предполагаем, что трегалоза в поверхностном слое РЦ может создавать водородные связи различной конфигурации, причём каждой конфигурации соответствует свое поверхностное натяжение. При изменении внешних условий поверхностный слой перестраивается таким образом, чтобы в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна изменение конфигурации водородных связей поддерживало нужное для сохранения архитектуры кофакторов РЦ поверхностное натяжение.

Для тестирования этой модели мы изучили модифицированные комплексы ФС-1, в которых были удалены частично (Fx-core ФС-1) или полностью (A1-core ФС-1) железо-серные комплексы РЦ. Оказалось, что в модифицированных ФС-1 частота диполь-дипольного взаимодействия, а значит, и расстояние между разделёнными зарядами не меняется в интервале 150–280 К. Но найденные расстояния между разделёнными зарядами в модифицированных ФС-1 оказались на 0.1 и 0.05 нм меньше, чем в интактной ФС-1. Возможно, это связано с тем, что в модифицированных ФС-1 перенос электрона в РЦ происходит преимущественно по ветви В, в то время как в интактной ФС-1 перенос электрона происходит, в основном, по ветви А.

Изучение стабилизирующего и криопротекторного влияния трегалозы при различной степени влажности на фотоиндуцированное разделение зарядов в фотосинтетических пигмент-белковых комплексах ФС-1 и 2 имеет значение и для создания устойчивых к засухе сортов сельскохозяйственных культур и для длительного сохранения белков при комнатной температуре без потери их активности, и может иметь широкое применение в биотехнологии.

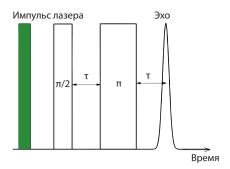


Рис 1. Протокол эксперимента для измерения частоты модуляции сигнала первичного спинового эха, вызванной диполь-дипольным взаимодействием ион-радикалов состояния разделённых зарядов в реакционном центре ФС-1.

# Материалы и методы

В наших экспериментах для нахождения расстояния между разделёнными зарядами реакционного центра мы использовали импульсный метод так называемого первичного электронного спинового эха. Измерения проводились в О-диапазоне частот (33.72 ГГц) на спектрометре ЭПР фирмы Брукер Elexsys E580, с использованием резонатора EN 5107D2 и продувного криостата фирмы Оксфорд. Длительность СВЧ π/2-импульса составляла 40 нс. Протокол эксперимента показан на рис. 1.

Лазерный импульс создаёт пары разделённых зарядов. После некоторой задержки подаётся последовательность двух СВЧ импульсов, которые формируют сигнал первичного электронного спинового эха. Регистрируется зависимость амплитуды сигнала эха от интервала времени между двумя СВЧ-импульсами. В наших экспериментах СВЧ-импульсы возбуждают преимущественно спины электронов димера хлорофилла  $P_{700}^+$  в РЦ.

В эксперименте проявляется немонотонный спад огибающей сигналов спинового эха с ростом интервала времени т между формирующими сигнал эха СВЧ импульсами: проявляется эффект модуляции. Этот эффект модуляции вызван спин-спиновым диполь-дипольным взаимодействием между разделёнными зарядами Р+А1-в РЦ ФС-1 [2]. Частота наблюдаемой модуляция равна частоте спин-спинового диполь-дипольного взаимодействия разделённых зарядов. Диполь-дипольное взаимодействие зависит от расстояния г между разделёнными зарядами как  $1/r^3$  (см.(1))

$$\mathcal{H}_{d-d} = [g_1 g_2 \beta^2 (1 - 3\cos^2 \theta)/r^3] S_{1,r} S_{2,r}. \tag{1}$$

Здесь  $g_k$ ,  $S_{kz}$ , k = 1, 2 - g-факторы и проекции оператора спинового момента разделённых зарядов на направление внешнего постоянного магнитного поля  ${\bf B}_0$ , которое выбрано в качестве оси квантования спинов,  $\beta$  – магнетон Бора,  $\theta$  – угол между направлением внешнего магнитного поля и радиус-вектором, соединяющим электронные спины на фотоокисленном первичном доноре электрона  $\Phi$ C-1 – димере хлорофилла ( $P_{700}^+$ ) и восстановленном хинонном акцепторе электрона (А1-).

Ожидаемая частота модуляции спада сигнала первичного спинового эха равна:

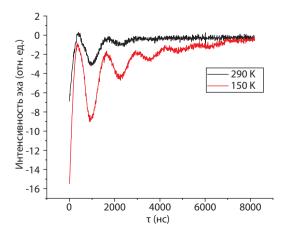
$$\omega_{d-d} = g_1 g_2 \beta^2 (1 - 3\cos^2 \theta) / r^3 . \tag{2}$$

Отсюда видно, что частота модуляции спада сигнала спинового эха зависит от расстояния г между спинами разделённых зарядов и от ориентации РЦ относительно направления внешнего магнитного поля. РЦ в образце ориентированы случайным образом. Поэтому есть разброс частот модуляции спада сигнала эха для РЦ, ориентированных по-разному в пространстве. Но функция распределения частоты модуляции имеет особенность: наибольший статистический вес имеет частота, которая соответствует ориентации  $\theta = \pi/2$ , т.е. в эффекте ESEEM проявляется только частота, которая соответствует  $\theta$  в окрестности  $\pi/2$ , т.е.

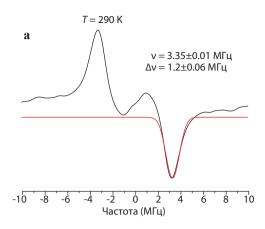
$$\omega_{\text{d-d}} = g_1 g_2 \beta^2 / r^3 . \tag{3}$$

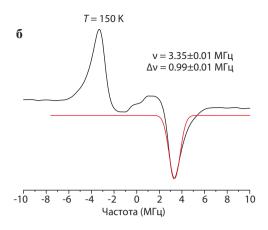
Из экспериментов по электронному спиновому эхо можно найти частоту модуляции спада сигналов эха и затем с помощью формулы (3) определить расстояние между двумя разделёнными зарядами, а точнее, между двумя кофакторами РЦ. Однако в эксперименте наблюдаемая частота модуляции спада сигналов эха может несколько отличаться от диполь-дипольной частоты (3). Теоретически было показано [3, 4], что из-за случайных переворотов спинов в ходе спин-решёточной релаксации в эксперименте частота модуляции сигнала спинового эха оказывается меньше, чем собственно дипольная частота (3). Теория позволяет точно рассчитать красный сдвиг частоты модуляции спада сигнала спинового эха, вызванный спин-решёточной релаксацией (см. [4]).

Отметим, что в реакционном центре спины разделённых зарядов должны иметь разные скорости спинрешёточной релаксации, так как спин электрона на хиноне взаимодействует со спинами железо-серных кластеров.



**Рис. 2.** ESEEM сигналы для Fx-core фотоситемы 1 для двух температур.





**Рис. 3.** Фурье-образ ESEEM сигналов  $P_{700}^+$  комплекса Fx-соге фотосистемы 1 при комнатной температуре (a) и температуре 150 К (6).

Согласно теории [1, 3, 4], модуляция спада сигналов электронного спинового эха описывается слагаемыми, пропорциональными  $\sin(2R\tau)$  и  $\cos(2R\tau)$ , которые осциллируют с частотой

$$\Omega_{\text{mod}} = \omega_{\text{d-d}} \sqrt{1 - 1/(\omega_{\text{d-d}} T_1)^2} \le \omega_{\text{d-d}}.$$
(4)

Пигмент-белковые комплексы ФС-1 были выделены из клеток цианобактерий Synechocystis sp. PCC 6803. Комплексы ФС-1, лишённые терминальных железо-серных кластеров FA/FB и субъединицы PsaC (Fx-core), получали путём обработки интактных комплексов ФС-1 в присутствии 6 М мочевины с последующим многократным промыванием суспензии буфером 50 мМ HEPES-NaOH (рН 7.5) и 0.03% детергента.

Препараты ФС-1, лишённые всех трёх 4Fe4S кластеров (A1-core), получали путём инкубации Fx-core комплексов в присутствии избытка феррицианида с последующим многократным промыванием.

После чего были подготовлены растворы комплексов с трегалозой в молярном соотношение 1:40000. Для получения трегалозных матриц полученный раствор высушивался в присутствии насыщенных водных растворов соли LiCl. При высушивании в присутствии LiCl достигалась влажность 11% за время экспозиции 14 дней.

Исследования расстояний между разделёнными зарядами в комплексах ФС-1 лишённых терминальных железо-серных кластеров FA/FB (Fx-core)

На данном этапе мы сосредоточились на проявлении роли железо-серных комплексов в поведении частоты модуляции сигналов спинового эха при изменении температуры. В РЦ фотосистем именно железо-серные центры могут выступить регуляторами спин-решёточной релаксации спина электрона на акцепторе A1. Поэтому мы провели исследования на Fx-core и A1-core комплексах ФС-1.

На рис. 2 показана модуляция сигналов эха в Fx-core. Частоты модуляции получаем Фурье преобразованием кривых, приведённых на рис. 2. Полученные Фурьеобразы приведены на рис. 3. Рисунок 3 показывает, что в этой системе частота модуляции сигнала эха не зависит от температуры в отличие от ситуации для интактных комплексов фотосистемы 1.

Соответственно, рассчитанные из этой частоты расстояния между разделёнными зарядами также получаются одинаковыми для разных температур (табл. 1). Значения расстояния между электронами в паре разделённых зарядов для Fx-соге ФС-1 рассчитаны из частоты модуляции спада сигнала спинового эха.

Исследования расстояний между разделёнными зарядами в комплексах ФС-1, лишённых всех трёх терминальных железо-серных кластеров (A1-core)

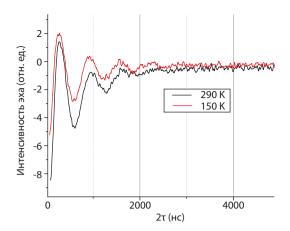
На рис. 4 приведены результаты ESEEM экспериментов для комплексов A1-core в трегалозной матрице. В этом случае удалены все железо-серные кластеры.

На рис. 5 приведены Фурье-образы кривых, полученных в эксперименте (см. рис. 4). Рисунок 5 свидетельствует о том, что в A1-соге ФС-1 частота модуляции наблюдаемого сигнала зависит от температуры. Видно, что при нагревании от 150 до 290 К частота модуляции уменьшается на 0.06 МГц.

Для A1-соге ФС-1 частота модуляции имеет промежуточное значение между интактными 1 и Fx-соге комплексами ФС-1. Соответственно, для A1-соге ФС-1 расстояние между разделёнными зарядами также имеет промежуточное значение.

**Таблица 1.** Температурная зависимость частоты модуляции сигнала ESEEM и расстояния между разделёнными зарядами для комплексов ФС-1, лишённых терминальных железо-серных кластеров FA/FB в трегалозной матрице.

Температура (К)	Частота (МГц)	Расстояние (Å)	
290	3.35±0.01	24.95±0.07	
150	$3.35 \pm 0.01$	$24.95 \pm 0.07$	

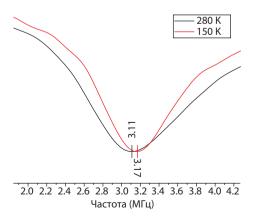


**Рис. 4.** ESEEM сигналы  $P_{700}^+$  комплекса A1-core  $\Phi$ C-1 для различных температур.

Полученный для A1-core ФС-1 результат может быть интерпретирован, по крайней мере, двумя моделями.

Можно представить ситуацию, в которой электрон перескакивает между двумя молекулами хинона в А-ветви и В-ветви реакционного центра. Если константы скорости перескоков электрона достаточно высокие, то в ESEEM эксперименте проявится только средняя частота модуляции спада огибающей сигнала эха для разделённых зарядов в А- и В-ветвях реакционного центра. Температурная зависимость наблюдаемой частоты модуляции в этом случае указывает на то, что статистические веса разделённых пар в А- и В-ветви не совпадают, и они меняются с температурой.

Но можно представить себе и другую модель, в которой есть статическое распределение пар разделённых зарядов с разными расстояниями между разделёнными зарядами, и значит с разными частотами модуляции сигнала в ESEEM эксперименте. Предположим, что это распределение можно аппроксимировать гауссовским распределением. В этом случае наблюдаемый в эксперименте сигнал представляет собой сумму вкладов пар разделённых зарядов с разными частотами модуляции сигнала эха. И наблюдаемый сигнал описывается как



**Рис. 5.** Фурье-образ ESEEM сигналов  $P_{700}^+$  комплекса A1-core  $\Phi$ C 1 при различных температурах.

$$V(\tau) = \int_{0}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\sigma}\right) (1 - p + p\cos\omega\tau) d\omega. \quad (5)$$

где  $\omega$  – частота модуляции, p – вероятность возбуждения спинов СВЧ импульсами ( $1 \le p \le 0$ ),  $\omega_0 = 2\pi v_0$  – наиболее вероятная частота модуляции,  $\sigma$  – дисперсия распределения частоты.

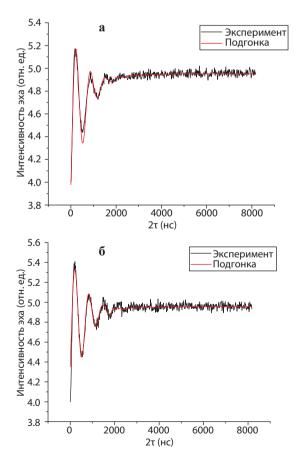
На рис. 6 приведены результаты подгонки рассчитанной с помощью уравнения (5) кривой модуляции спада огибающей наблюдаемого сигнала для A1-core ФС-1, и они сравниваются с экспериментальными данными.

Параметры расчёта, которые дают наилучшее описание эксперимента, приведены в табл. 2.

Таким образом, мы видим, что для A1-core ФС-1 мы получаем довольно неожиданные результаты.

Во-первых, расстояние между разделёнными зарядами в реакционном центре при всех температурах не совпадает с этим расстоянием в природной ФС-1 ни для А-, ни для В-ветви. Это может свидетельствовать об изменениях структуры реакционного центра.

Во-вторых, в этой системе нет релаксаторов в лице железо-серных комплексов, которые могли бы ускорять спин-решёточную релаксацию спинов электронов и тем самым приводить к наблюдаемому уменьшению частоты модуляции ESEEM сигнала при нагревании.



**Рис. 6.** ESEEM сигналы  $P_{700}^+$  комплекса A1-core  $\Phi$ C 1 при температуре 280 К (а) и при температуре 150 К (б). Чёрная линия — эксперимент, красная — расчётная кривая с параметрами, представленными в табл. 2.

**Таблица 2.** Частота модуляции ESEEM сигнала для Fx-core ФС-1, полученная двумя путями.

Температура (K)	Частота модуляции, полученная из описания временного сигнала ESEEM (МГц)	Частота модуляции, полученная из описания Фурье-образа сигнала ESEEM (МГц)
280	3.10, $\sigma/2\pi = 20$ κΓιμ	3.11
150	3.15, $\sigma/2\pi = 10$ κΓιμ	3.17

Для объяснения эксперимента приходится предполагать дополнительно, что в изученном температурном интервале перескоки электронов происходят достаточно быстро, так что проявляется только усредненная частота модуляции  $\Omega_{\rm mod}=2.98f+3.35(1-f)$  МГц, где f и (1-f) — это статистические веса пар разделённых зарядов в А- и В-ветвях реакционного центра. Здесь для природного РЦ частота модуляции взята при T=150 К. Тогда для объяснения уменьшения частоты модуляции с повышением температуры (см. табл. 2) приходится считать, что с повышением температуры должна расти доля f разделённых пар зарядов в А-ветви: f=0.49 при T=150 К, f=0.65 при T=290 К.

При таком подходе для объяснения температурной зависимости нам нет надобности учитывать возможное тепловое расширение, которое бы указывало на то, что трегалоза уже не защищает фотосистему должным образом при нагревании.

Альтернативная модель статического разброса пар разделённых зарядов с разными расстояниями между зарядами также может объяснить температурную зависимость частоты модуляции ESEEM сигнала, если предположить, что с температурой изменяется статистический вес пар с разными расстояниями между зарядами.

Полученные результаты для всех изученных систем суммированы в табл. 3.

**Таблица 3.** Частоты модуляции наблюдаемого сигнала эха и расстояния между разделёнными зарядами для трёх изученных препаратов ФС-1.

Комплексы фотоситемы-1	Наблюдаемая частота (МГц)	Расстояние (Å)	
Интактный тип	2.98	26	
Fx-core	3.35	25	
A1-core (150 K)	3.17	25.47	
A1-core (280 K)	3.11	25.63	

#### Заключение

Впервые мы определили расстояния между разделёнными зарядами в РЦ Fx-соге и A1-соге комплексов фотосистемы 1 в интервале температур от 150 до 280 К. Эти данные были сопоставлены с полученными ранее нами и известными в литературе результатами исследования интактной фотосистемы 1. Такое исследование проведено впервые.

Впервые получены экспериментальные данные, которые подтверждают предложенную нами модель защитного действия трегалозы на внешние стрессовые условия неблагоприятную температуру и засуху. Было показано, что в интактных и изученных нами модифицированных реакционных центрах ФС-1 в трегалозной матрице расстояние между кофакторами  $P_{700}^{+}$  и  $A1^{-}$  не меняется при изменении температуры в довольно широком интервале, т.е. не проявляется термическое расширение. Согласно нашей модели, это происходит за счёт такой перестройки архитектуры водородных связей с участием молекул трегалозы на поверхности реакционного центра, которая в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна изменяет поверхностное натяжение таким образом, чтобы препятствовать изменению молекулярной структуры реакционного центра при изменении температуры.

В изученных нами модифицированных комплексах ФС-1 расстояние между разделёнными зарядами оказывается меньше, чем в интактных ФС-1, на 0.1 нм в Fx-соге ФС-1 и на 0.05 нм в А1-соге ФС-1. Одним из возможных объяснений наблюдаемого уменьшения расстояния между разделёнными зарядами в модифицированных комплексах ФС-1 является "переключение" преимущественного переноса электрона по ветви А в интактной фотосистеме на ветвь В в изученных нами модифицированных комплексах ФС-1.

Эта работа была выполнена нами в сотрудничестве с нашими коллегами М.Д. Мамедовым и А.Ю. Семеновым из МГУ (Москва) и К. Мебиусом из Свободного университета (Берлин).

Эта работа была поддержана грантом РФФИ и Правительства Республики Татарстан (проект 18-43-160017).

- 1. Sukhanov A.A. et al.: Appl. Magn. Reson. 49, 1011-1025 (2018)
- 2. Салихов К.М., Семёнов А.Г., Цветков Ю.Д.: Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск: Наука, СО, 1976.
- 3. Zhidomirov G., Salikhov K.: Zh.E.T.F. 56, 1933-1939 (1969)
- Salikhov K.M., Dzuba S.A., Raitsimring A.M.: J. Magn. Reson. 42, 255–276 (1981)

# Новое об особенностях проявления спинового обмена в спектрах ЭПР растворов парамагнитных частиц в условиях насыщения

К. М. Салихов

Отдел химической физики, лаборатория спиновой физики и спиновой химии

Впервые проведён аналитический анализ влияния микроволнового поля на наблюдаемую ширину линий спектра ЭПР при наличии спинового обмена. Показано, что микроволновое поле не даёт вклада в однородное уширение резонансных переходов, которое можно интерпретировать с помощью соотношения неопределённости Гейзенберга. Вклады спинового обмена (переноса спиновой когерентности) и микроволнового поля в наблюдаемую ширину линий проявляют деструктивную интерференцию. Впервые в условиях насыщения для двухчастотной модели найден и проанализирован вклад дисперсии в наблюдаемые линии спектра ЭПР с учётом спинового обмена (спектральной диффузии).

# 1. Введение

Спиновым обменом называют вызванное гейзенберговским обменным взаимодействием изменение состояния электронных спинов двух парамагнитных частиц при столкновении. Этот процесс используется как модельный процесс для диагностики бимолекулярных столкновений и определения частоты таких столкновений в сложных средах. Примерами могут служить столкновения молекулсубстратов с различными рецепторами в молекулярной биологии.

Спиновый обмен создаёт спектральную диффузию и, как следствие, сильно изменяет форму спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Это делает спектроскопию ЭПР весьма информативным подходом для определения скорости спинового обмена.

В большинстве случаев эксперименты по детектированию стационарных спектров ЭПР реализуются в условиях линейного отклика системы спинов на внешнее микроволновое поле. Поэтому анализ формы спектров ЭПР в этой ситуации привлёк и наибольшее внимание теоретиков. Разработаны и успешно применяются алгоритмы определения скорости спинового обмена из анализа формы спектров ЭПР (см., например, [1, 2]).

Однако по ряду причин весьма актуальным является исследование спектров также и при больших мощностях микроволнового поля.

- Можно повысить чувствительность метода стационарной ЭПР спектроскопии.
- Проявляется эффект насыщения системы спинов, когда скорость поглощения энергии микроволнового поля спинами становится сравнимой или превышает скорость отвода поглощенной энергии в процессе спинрешёточной релаксации. Проявление эффекта насыщения в форме спектра открывает пути для изучения взаимодействия спинов с другими степенями свободы атомов и, в частности, для определения времени спин-решёточной релаксации спинов.

Для успешного решения указанных задач необходимо иметь теорию формы спектров ЭПР в микроволновых полях произвольной мощности.

Кинетические уравнения для намагниченности спинов, сформулированные в новой парадигме спинового обмена [1, 2], создали хорошую основу для развития теории эффектов насыщения спиновых систем в произвольных микроволновых полях.

В работе [3] для простейшей модели была рассмотрена форма спектра ЭПР парамагнитных частиц с двумя резонансными частотами. Это могут быть, например, нитроксильные радикалы с изотопом <sup>15</sup>N. Предполагалось, что в ходе бимолекулярных столкновений радикалов происходит эквивалентный спиновый обмен.

Для произвольной мощности микроволнового поля и с учётом спинового обмена было получено общее выражение для формы спектра ЭПР [3]. В работе [3] общее решение задачи было получено в такой форме, в которой анализ зависимости резонансных частот и ширины резонансов можно было проводить только численными расчётами для задаваемых наборов параметров.

Настоящая работа является продолжением работы [3]. Здесь получены аналитические зависимости для частот и ширины резонансов коллективных мод движения спинов, а также для вклада дисперсии в смешанную форму резонансных линий и интегральной интенсивности спектра ЭПР от магнитно-резонансных параметров спинов. Анализ этих зависимостей от скорости переноса спиновой когерентности (скорости спектральной диффузии) и от мощности микроволнового поля позволил выявить "деструктивную интерференцию" этих факторов с точки зрения их проявления в спектрах ЭПР.

# 2. Модель. Общее решение кинетических уравнений

Целью этой работы является не интерпретация конкретных экспериментальных данных, а понимание физики

изучаемого процесса. Поэтому в работе рассматривается модельная ситуация, которая достаточно простая для получения аналитического решения, но одновременно содержит основные процессы, которые влияют на эффект насыщения и его проявления в спектре ЭПР.

В качестве модельной системы выбраны парамагнитные частицы, которые можно разбить на два подансамбля с резонансными частотами  $\omega_0 + a/2$  (подансамбль 1) и  $\omega_0 - a/2$  (подансамбль 2) и с одинаковым числом спинов. Это могут быть, например, содержащие <sup>15</sup>N изотоп нитроксильные радикалы, в которых сверхтонким

взаимодействием с другими магнитными ядрами можно пренебречь. Предполагается, что реализуется эквивалентный спиновый обмен и что вкладом диполь-дипольного взаимодействия в парамагнитную релаксацию можно пренебречь по сравнению с вкладом спинового обмена.

Введем вектор  $\mathbf{M} = \{M_{1x}, M_{1y}, M_{1z}, M_{2x}, M_{2y}, M_{2z}\}$ , соответствующими проекциями которого являются проекции векторов намагниченности двух изохроматических подансамблей спинов. В системе координат, вращающейся с частотой микроволнового поля  $\omega$ , имеем кинетические уравнения [1–3]:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = \mathbf{L}\mathbf{M} + W_0 \mathbf{M}_0, \tag{1}$$

$$\mathbf{L} = \begin{cases}
-W + \frac{V}{2} & \omega - \omega_0 - \frac{a}{2} & 0 & \frac{V}{2} & 0 & 0 \\
-\omega + \omega_0 + \frac{a}{2} & -W + \frac{V}{2} & \omega_1 & 0 & \frac{V}{2} & 0 \\
0 & -\omega_1 & -W_1 + \frac{V}{2} & 0 & 0 & \frac{V}{2} \\
\frac{V}{2} & 0 & 0 & -W + \frac{V}{2} & \omega - \omega_0 + \frac{a}{2} & 0 \\
0 & \frac{V}{2} & 0 & \omega_0 - \omega - \frac{a}{2} & -W + \frac{V}{2} & \omega_1 \\
0 & 0 & \frac{V}{2} & 0 & -\omega_1 & -W_1 + \frac{V}{2}
\end{cases}$$

$$\mathbf{M}_0 = \left\{0, 0, \frac{1}{2} M_0, 0, 0, \frac{1}{2} M_0\right\}, \tag{2}$$

$$W = W_{00} + V = \frac{1}{T_2} + V, \quad W_1 = W_0 + V = \frac{1}{T_1} + V, \quad V = K_{\text{ex}} C.$$

Здесь  ${\bf L}$  — это матрица коэффициентов кинетических уравнений (1),  ${\bf M}_0$  — равновесная намагниченность всех спинов, V — скорость эквивалентного спинового обмена,  $K_{\rm ex}$  — константа скорости спинового обмена.

Собственные значения матрицы L равны [1-3]

$$\lambda = \omega - \omega_0 \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R_1 \pm \sqrt{R_2}} . \tag{3}$$

Здесь введены обозначения

$$\begin{split} R_{\mathrm{l}} = & \left(\frac{a^2}{2}\right) - V^2 - 2VW_{00} - 2W_{00}^2 - \frac{[2W_0W_{00} + V(W_0 + W_{00})]\omega_{\mathrm{l}}^2}{W_0(V + W_0)},\\ R_2 = & \\ \frac{1}{W_0^2W_{\mathrm{l}}^2} \left\{ -a^2W_0W_{\mathrm{l}}(V + 2W_{00})[W_0W_{\mathrm{l}}(V + 2W_{00}) + (V + 2W_0)\omega_{\mathrm{l}}^2] \right.\\ & \left. + [VW_0W_{\mathrm{l}}(V + 2W_{00}) + V(W_0 - W_{00})\omega_{\mathrm{l}}^2]^2 \right\}. \end{split}$$

причём  $R_1^2 - R_2 > 0$  для любых значений параметров системы.

Детерминант матрицы L равен произведению собственных чисел (3). Поэтому условия резонанса можно записать как  $\lambda=0$  (см. (3)).

Собственные числа  $\lambda$  (3) получены из решения биквадратного уравнения, поэтому в рассматриваемой системе должно быть две пары комплексно сопряжённых чисел. Вещественная часть этих чисел определяет частоту, на которой может наблюдаться резонанс, а мнимая часть задаёт ширину соответствующих резонансов.

Отсюда находим, что резонансы ожидаются при частотах

$$\omega = \omega_0 \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{Re}\left(\sqrt{R_1 \pm \sqrt{R_2}}\right). \tag{5}$$

Ширина резонансов даётся мнимой частью собственных чисел  $\lambda$  (5)

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{Im} \left( \sqrt{R_1 \pm \sqrt{R_2}} \right). \tag{6}$$

# 3. Детальный анализ результатов

# 3.1. Преобразование частоты и ширины резонансов (5, 6)

Уравнения (5) и (6) позволяют численно найти значения резонансных частот и ширину резонансов. Но они не позволяют в аналитической форме анализировать зависимость частоты и ширины резонансов от параметров спиновой системы, так как в зависимости от параметров спиновой системы знаки величин  $R_1$  и  $R_2$  могут изменяться.

Чтобы получить аналитические выражения для частоты и ширины резонансов, надо изучить детально полученные выражения (4). Они получены в результате решения биквадратного уравнения. Это означает, что должны быть пары комплексно сопряжённых собственных чисел, т.е. выражение  $R_1 \pm R_2^{1/2}$  может быть представлено как комплексное число  $(x \pm iy)^2$ . Тогда частота и ширина резонансов равна (см. (5) и (6))

$$\omega = \omega_0 \pm \frac{1}{\sqrt{2}} x,$$

$$\Delta \omega_{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} y.$$
(7)

В разделе 3.3 будет приведён явный вид частоты и ширины резонансов (7).

В эксперименте в качестве спиновых зондов используют нитроксильные радикалы. Для них сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с ядрами азота имеет величину примерно 23 Гс для  $^{15}{\rm N}$  и 16 Гс для изотопа  $^{14}{\rm N}$ . Это означает, что для таких спиновых зондов константа сверхтонкого взаимодействия на один-два порядка больше параметров  $W_0,\,W_{00}$  и  $\omega_1.$  При таком соотношении магнитно-резонансных параметров  $R_2$  зависит от скорости спинового обмена V довольно просто. При малых значениях  $V,\,R_2<0.$  Затем  $R_2$  проходит через нуль при достижении некоторого критического значения  $V=V_c$ . В области  $V>V_c$  имеем  $R_2>0$  и  $R_2$  растёт с ростом V. Если константа сверхтонкого взаимодействия сравнима с параметрами  $W_0,\,W_{00}$  и  $\omega_1,\,$  то  $R_2$  может менять знак несколько раз.

Ниже приводятся результаты анализа в трёх областях значения скорости спинового обмена:  $R_2 < 0$ ,  $R_2 = 0$ ,  $R_2 > 0$ , которые соответствуют сравнительно медленному спиновому обмену, условию коллапса спектра в одну линию и ситуации обменного сужения спектра.

# 3.2. Сравнительно медленный спиновый обмен, $R_2 < 0$

В режиме линейного отклика спиновый обмен приводит к сдвигу резонансных частот и дополнительному уширению резонансных линий [4]

$$\Omega = \frac{1}{2} \sqrt{a^2 - V^2},$$

$$\Delta \omega_{1/2} = \frac{1}{T_2} + \frac{V}{2}.$$
(8)

Дополнительное уширение резонансов за счёт спинового обмена хорошо известно, и оно объясняется тем, что спиновый обмен при столкновениях сокращает время жизни спина в данном состоянии, и как следствие принципа неопределённости, даёт вклад в однородное уширение.

Исходя из этих соображений можно было ожидать, что в линейном по V приближении в условиях насыщения ширина резонансов по аналогии с известным результатом для модели Блоха

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{1}{T_2} \sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2} , \qquad (9)$$

должен иметь вид

$$\Delta\omega_{1/2} = \left(\frac{1}{T_2} + \frac{V}{2}\right)\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2} \ . \tag{10}$$

Однако разложение формулы (18) по малому параметру V в линейном приближении даёт совершенно другой результат

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{\sqrt{1 + T_1 T_2 \omega_1^2}}{T_2} + \frac{(2 - T_1^2 \omega_1^2 + T_1 T_2 \omega_1^2)V}{4\sqrt{1 + T_1 T_2 \omega_1^2}} \ . \tag{11}$$

Уравнение (11) предсказывает гораздо меньший вклад спинового обмена в ширину резонанса по сравнению с ожидаемым вкладом согласно (10). Для иллюстрации предположим, что  $W_0 = W_{00}$ , т.е. собственные времена продольной и поперечной релаксации спинов равны. Тогда из (11) имеем:

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{1}{T_2} \sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2} + \frac{1}{2} \frac{V}{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}} . \tag{12}$$

Согласно (12) получается, что в условиях насыщения микроволновое поле противоположным образом меняет слагаемые уширения линий, вызванные собственным уширением,  $1/T_2$ , и спиновым обменом, V.

Результат (12) можно интерпретировать так, что в условиях насыщения спиновый обмен менее эффективно уширяет резонансы.

Были проведены численные расчёты, чтобы определить область применимости (12), полученного в рамках разложения точного выражения для уширения резонансов (6). Для расчётов были использованы типичные для нитроксильных радикалов параметры сверхтонкого взаимодействия, a, и времен релаксации,  $T_1$ ,  $T_2$ . Выяснилось, что (12) применимо только при очень малых  $V < W_0$ ,  $W_{00}$ ,  $\omega_1$ .

Уравнение (12) показывает, что в условиях насыщения разные источники уширения линий спектра могут проявить себя довольно неожиданным образом.

Здесь уместно подчеркнуть, что механизмы уширения резонансных линий разными источниками сильно отличаются. Предполагается, что скорость поперечной релаксации  $1/T_2$  отражает истинно однородное уширение линии, типа уширения резонанса в соответствии с соот-

ношением неопределённости энергии и времени жизни состояния системы в квантовой механике.

Уширение, вызванное микроволновым полем, имеет совершенно другую природу. В мощном микроволновом поле поглощение квантов энергии спинами происходит по-разному в зависимости от разности частоты поля и частоты спинов  $\Delta$ . Вероятность поглощения квантов поля наибольшая при точном резонансе, когда  $\Delta=0$ , т.е. в центре линии. При нерезонансной накачке, когда  $\Delta\neq 0$ , вероятность поглощения квантов поля спинами меньше, чем при  $\Delta=0$ . Отсюда следует, что уширение линий спектра проявляется благодаря тому, что в присутствии микроволнового поля линия спектра "сплющивается", причём интенсивность линии в центре уменьшается в большей степени, чем интенсивность крыльев линии.

Еще более сложным образом проявляется в уширении линий спектра перенос спинового обмена. Достаточно вспомнить, что в пределе медленного спинового обмена происходит обменное уширение линий, а при быстром спиновом обмене проявляется эффект обменного сужения. Поэтому неудивительно, что в условиях насыщения вклад спинового обмена в уширение линий даётся довольно сложным образом (см. (11) и (12)) по сравнению с ситуацией в условиях линейного отклика (см. (8)).

# 3.3. Анализ уширения линий для произвольных скоростей спинового обмена и мощности СВЧ-поля

Для того, чтобы получить общее представление о зависимости частоты и уширения резонансов от скорости спинового обмена и амплитуды индукции поля, были проведены численные расчёты с помощью уравнений (5–7).

Как известно, с ростом скорости спинового обмена спектр сливается в одну обменно-суженную линию в

центре тяжести спектра резонансных частот изолированных спинов системы. Коллапс спектра происходит при достижении критического значения  $V_{\rm c}$  скорости спинового обмена. В рассматриваемой модели двух подансамблей спинов с разными резонансными частотами, в интервале  $\{0,V_{\rm c}\}$  для значений V наблюдаются две симметричные относительно центра тяжести спектра линии. При  $V>V_{\rm c}$  обе линии имеют одинаковую резонансную частоту. Одна из этих линий узкая и её интегральная интенсивность практически равна интегральной интенсивности всего спектра. Вторая линия очень широкая, имеет малую интегральную интенсивность и отрицательный знак. В ситуации линейного отклика этот вопрос обсужден в [4].

На рис. 1 показаны частоты и ширины резонансов только одной компоненты спектра в интервале  $\{0,V_{\rm c}\}$  и только ширина узкой линии спектра в области обменного сужения  $V>V_{\rm c}$ .

Этот рисунок показывает, что оба фактора, V и  $\omega_1$ , уширяют линии. Визуально создаётся впечатление, что изменения частоты и ширины могут быть описаны сравнительно простыми зависимостями от V и  $\omega_1$ .

С этой целью поступим следующим образом. Принимая во внимание, что для нитроксильных радикалов, которые часто применяются в качестве типичных спиновых зондов, в интервале  $\{0,V_{\rm c}\}$  предположим следующее соотношение параметров изучаемой системы

$$W_0, W_{00}, \omega_1 < V \le a.$$
 (13)

В точных формулах ранжируем все слагаемые в соответствии с неравенствами (13). Затем последовательно пренебрегаем предположительно малыми слагаемыми и численно сравниваем полученные результаты для приближенных выражений и точных выражений (5–7).

В результате получаем следующие выражения:

$$\Delta\omega = \frac{\sqrt{-a^2 + 2V^2 + \frac{2(T_1 + T_2)\omega_1^2}{T_2} + \sqrt{\frac{(a^2T_2 + 4V)^2 + 4T_1T_2V(a^2T_2 + 4V)\omega_1^2 + 16T_1T_2\omega_1^4}{T_2^2}}}{2\sqrt{2}},$$

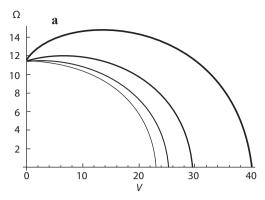
$$\Omega = \frac{\sqrt{a^2 - 2V^2 - \frac{2(T_1 + T_2)\omega_1^2}{T_2} + \sqrt{\frac{(a^2T_2 + 4V)^2 + 4T_1T_2V(a^2T_2 + 4V)\omega_1^2 + 16T_1T_2\omega_1^4}{T_2^2}}}{2\sqrt{2}}}{2\sqrt{2}}.$$
(14)

Численные расчёты показывают, что (14) хорошо согласуются с точными расчётами при выполнении условий (13).

Приближенные выражения (14) намного проще точных формул (5–7), но они всё ещё имеют довольно сложный вид. Однако (14) существенно упрощается, если V становится достаточно большой, сравнимой с a. В этом случае

$$\Delta \omega \approx \frac{V}{2} + \frac{1}{2T_2} (1 + \omega_1^2 T_1 T_2) \approx \frac{V}{2}.$$
 (15)

Последний результат весьма примечательный. Уравнение (15) в интервале  $\{0,V_{\rm c}\}$  предсказывает линейную зависимость уширения от скорости спинового обмена V и сравнительно малый вклад СВЧ-поля в уширение при таких больших скоростях спинового обмена от мощности СВЧ-поля. Сравнение (15) с рис. 16 показывает, что приближенная формула (15) неплохо описывает линейный участок кривых на рис. 16. Действительно, в области линейной зависимости щирины линии от скорости спинового обмена тангенс угла наклона прямой *не зависим* от мощности и на рис. 16



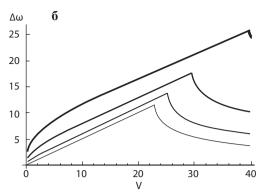


Рис. 1. Зависимость сдвига частоты (а) и ширины (б) резонансной линии от амплитуды микроволнового поля и скорости спинового обмена. Параметры расчёта:  $a=23~\Gamma c,~W_0=0.05~\Gamma c,~W_{00}=0.1~\Gamma c.$  Расчёты проведены при  $\omega_1=0,~0.5,~1,~2~\Gamma c,$  толщина кривых увеличена по мере роста частоты Раби  $\omega_1$ .

и в уравнении (15). Отсюда следует, что из анализа зависимости ширины линии спектра от концентрации спинов в области достаточно быстрого спинового обмена можно найти (оценить) скорость спинового обмена и время спин-решёточной релаксации.

3.4. Зависимость вклада дисперсии от мощности СВЧ-поля в наблюдаемый спектр ЭПР при наличии спинового обмена

К настоящему времени уже довольно хорошо документировано, что перенос спиновой когерентности приводит к смешанной форме резонансных линий в стационарных спектрах в режиме линейного отклика [2]. Гораздо меньше этот вопрос изучен в условиях насыщения. Теоретически на основе численных расчётов в [3] было показано, что

при любой мощности микроволнового поля каждая линия в спектре представляет собой сумму лоренцевской линии поглощения и лоренцевской линии дисперсии.

В настоящей работе получена формула для расчёта вклада дисперсии в линии спектра. Это удалось сделать благодаря тому, что были найдены аналитические формулы для частоты и ширины резонансов (5–7).

Метод решения состоит в следующем. Представляем спектр изучаемой системы в виде суммы двух линий смешанной формы с неизвестными параметрами интенсивности линий  $J_0$  и относительного вклада дисперсии  $p_{\rm d}$ , причём изначально считаем их разными для разных коллективных мод.

Если известен сдвиг  $\Omega$  частоты резонанса относительно  $\omega_0$  и ширина  $\Delta\omega$  резонанса, то смешанную форму линии можно записать в виде

$$J = J_{0hf} \left[ \frac{\Delta \omega}{\Delta \omega^2 + (\omega - \omega_0 + \Omega)^2} + p_{dhf} \frac{\omega - \omega_0 + \Omega}{\Delta \omega^2 + (\omega - \omega_0 + \Omega)^2} \right] + J_{0lf} \left[ \frac{\Delta \omega}{\Delta \omega^2 + (\omega - \omega_0 - \Omega)^2} + p_{dlf} \frac{\omega - \omega_0 - \Omega}{\Delta \omega^2 + (\omega - \omega_0 - \Omega)^2} \right]. \tag{16}$$

Здесь  $\omega$  — частота микроволнового поля, параметр  $p_{\rm d}$  даёт относительный к поглощению вклад дисперсии в наблюдаемую линию спектра. В результате получаем следующие результаты.

$$p_{\rm dhf} = \frac{\Delta \omega}{\Omega} \cdot \frac{a^2 (1/T_1 + V)(1/T_2 + V) - \left\{ 4(1/T_1 + V) \left[ \Omega^2 + \Delta \omega^2 - (1/T_2 + V)^2 \right] - (1/T_2 + V) \omega_1^2 \right\} / T_2}{(1/T_1 + V) \left\{ a^2 (1/T_2 + V) + 4 \left[ \Omega^2 + \Delta \omega^2 + (1/T_2 + V)^2 \right] / T_2 \right\} + \left[ 4(1 + T_2 V) \omega_1^2 \right] / T_2^2},$$
(17)

где

$$\Omega^2 + \Delta\omega^2 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\left[ (1 + T_1 V)(4 + a^2 T_2^2 + 4 T_2 V) + 4 T_1 T_2 \omega_1^2 \right] \left[ a^2 T_2^2 + 4 (1 + T_2 V)(1 + T_1 T_2 \omega_1^2) \right]}{T_2^4 (1 + T_1 V)}}.$$

Для низкополевой линии спектра дисперсия сдвинута по фазе на  $\pi$ , и поэтому  $p_{\rm dlf} = -p_{\rm dhf}$ . Интенсивность линий в области  $V \leq V_{\rm c}$  равна

$$J_{0\mathrm{lf}} = J_{0\mathrm{hf}} \equiv J_0 = M_0 \omega_1 \cdot \frac{(1/T_1 + V) \left\{ a^2 (1/T_2 + V) + 4 \left[ \Omega^2 + \Delta \omega^2 + (1/T_2 + V)^2 \right] / T_2 \right\} + 4(1 + T_2 V) \omega_1^2 / T_2^2}{16 \Delta \omega (\Omega^2 + \Delta \omega^2) (1/T_1 + V)}. \tag{18}$$

Естественно, эта интенсивность пропорциональна начальной равновесной намагниченности. Поэтому она пропорциональна числу спинов. Нас интересует её за-

висимость от других параметров спинов и микроволнового поля.

Рассмотрим более детально полученные формулы (17).

Учитывая, что в отсутствие спинового обмена, V = 0, имеем  $\Omega = a/2$ ,

$$\Delta\omega = \frac{1}{T_2} \sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2} ,$$

получаем  $p_{\rm d}=0$ , как и ожидалось. Также известный результат получается для интенсивности

$$J_0 = \frac{1}{2} M_0 \frac{\omega_1}{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}}. (19)$$

Это ожидаемый результат, так как без спинового обмена рассматриваемая модель сводится к модели Блоха. Коэффициент 1/2 в (19) появляется из-за того, что равновесная намагниченность отдельного подансамбля изохроматических спинов в рассматриваемой модели равна половине полной намагниченности  $\mathbf{M}_0$  системы.

В другой предельной ситуации линейного отклика в слабых микроволновых полях уравнение (17) даёт

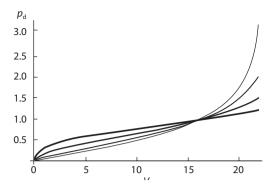
$$p_{\rm d} = \frac{V}{\sqrt{a^2 - V^2}}. (20)$$

Этот результат уже был получен в [4] в теории линейного отклика. Видно, что вклад дисперсии в наблюдаемый на опыте спектр даёт хорошую возможность для определения скорости переноса спиновой когерентности из анализа формы спектра ЭПР.

Чтобы найти вклад дисперсии в условиях насыщения, можно поступить следующим образом. Спектр представляем в виде суммы двух линий смешанной формы (16) и приравниваем эту сумму найденной форме спектра  $M_y$ , решив уравнения (1). Таким путём находим амплитуды, с которыми входят слагаемые поглощения и дисперсии. В рассматриваемой модели оказывется, как и следовало ожидать, вклады поглощения в обе линии одинаковы. Вклады дисперсии по модулю равны, но низкополевая и высокополевая линии имеют для дисперсии противоположные знаки. Физика этого подробно обсуждена в работе [5].

Рассчитанные по этим формулам зависимости доли дисперсии в спектре от скорости переноса когерентности приведены на рис. 2.

В режиме линейного отклика  $p_{\rm d}$  (20) зависит только от константы СТВ и V. Поэтому именно вклад дисперсии в форму линии является наиболее достоверным путём для определения скорости переноса спиновой когерентности. Рисунок 2 показывает, что вклад дисперсии в условиях насыщения может быть использован и для определения времени спин-решёточной релаксации.



**Рис. 2.** Зависимость вклада дисперсии  $p_{\rm d}$  от скорости переноса спиновой когерентности. Параметры расчёта аналогичны рис. 1. Толщина кривой повышается с ростом  $\omega_1$ .

Рисунок 2 показывает, что с ростом амплитуды СВЧ-поля кривые пересекаются. Это связано с тем, что СВЧ-поле повышает значение критической скорости  $V_{\rm c}$  спинового обмена для коллапса спектра в одну линию.

#### 4. Заключение

Проведённый анализ показывает, что спиновый обмен и эффект насыщения довольно сложным образом проявляются в ширине линий спектра в области очень медленного спинового обмена: они деструктивно интерферируют.

С ростом скорости спинового обмена, в довольно широком диапазоне изменения скорости спинового обмена, ширина линий спектра растёт линейно по скорости спинового обмена, причём наклон этой линии не зависит от мощности микроволнового поля.

#### Благодарности

Я очень благодарен коллегам в КФТИ, участникам научной сессии Ученого совета, сотрудникам лаборатории спиновой физики и спиновой химии, М. Боуману, А. Г. Марьясову за обсуждение результатов работы, полезные замечания.

- 1. Салихов К.М.: УФН 189, 1017-1043 (2019)
- Salikhov K.M.: Fundamentals of spin exchange. Story of a paradigm shift. Vienna: Springer Nature Switzerland AG, 2019.
- 3. Salikhov K.M.: Appl. Magn. Reson. 49, 1417-1430 (2018)
- 4. Salikhov K.M.: Appl. Magn. Reson. 47, 1207-1228 (2016)
- 5. Salikhov K.M.: J. Phys. Chem. B 124, 6628-6641 (2020)
- 6. Salikhov K.M.: Appl. Magn. Reson. 52, 1063-1091 (2021)

# ЭПР-спектроскопия примесных ионов $Yb^{3+}$ в монокристаллах синтетического форстерита $Mg_2SiO_4$

В. Ф. Тарасов, А. А. Суханов, К. М. Салихов

Лаборатория радиоспектроскопии диэлектриков, лаборатория спиновой физики и спиновой химии

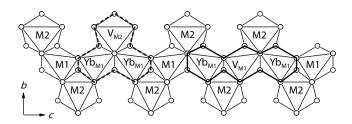
Методами стационарной и импульсной спектроскопии электронного парамагнитного резонанса в X-диапазоне определены структура, магнитные и релаксационные свойства парамагнитных центров, образованных примесными ионами иттербия в монокристаллах синтетического форстерита (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). Установлено, что ионы трёхвалентного иттербия замещают в кристаллической решётке форстерита двухвалентные ионы магния в кристаллографической позиции М1 в виде одиночных ионов и двух типов димерных ассоциатов иттербия и близлежащей магниевой вакансии. Для всех типов центров магнитные свойства характеризуются сильной анизотропией типа лёгкая плоскость. Измерения в диапазоне температур 5–15 К показали, что спин-решёточная релаксация ионов иттербия обусловлена совместным действием прямого однофононного процесса, комбинационного двухфононного процесса и резонансного двухфононного процесса Аминова-Орбаха.

### Введение

Ионы редкоземельных примесей в диэлектрических кристаллах интенсивно изучаются в качестве возможной материальной базы для практической реализации информационных технологий, основанных на законах квантовой механики. Среди них квантовые вычисления, квантовые телекоммуникации и квантовая память. Возможности использования электронных спинов редкоземельных ионов в качестве квантовых битов (кубитов) для квантовых вычислений были исследованы в работах [1, 2]. Для реализации элементарных квантовых вычислений требуются по крайней мере два связанных кубита. Различные практические реализации таких кубитов, основанные на электронных спинах, предложены в работах [3-6]. Димерные ассоциаты примесных ионов в диэлектрических кристаллах до сих пор не рассматривались в качестве перспективной основы для реализации квантовых вычислений на двух кубитах. Причина заключается в том, что легированные кристаллы должны быть магнитно разбавлены для устранения декогеренции вызванной спин-спиновым взаимодействием с соседними примесными ионами. Обычно предполагается, что при низкой концентрации примесных ионов относительная вероятность образования димерных ассоциатов очень мала. Поэтому представляет интерес изучение кристаллов, в которых распределение примесных ионов в кристаллической решётке не является статистическим, а имеет место эффект димерной самоорганизации примесных ионов. В этом случае концентрация димерных ассоциатов может быть такой же или даже превышать концентрацию одиночных ионов. Этот эффект может иметь место при гетеровалентном замещении двухвалентных катионов кристаллической решётки трёхвалентными примесными ионами, когда требуется компенсатор избыточного катионного заряда. Если такой компенсатор специально не вводится в кристалл во время роста кристалла, компенсация заряда происходит за счёт внутренних заряженных точечных дефектов, в первую очередь, вакансий магния. При этом могут образовываться ассоциаты, состоящие, из двух близко расположенных ионов примеси и одной вакансии двухвалентного иона. Тогда общий катионный заряд сохраняется, и образование таких ассоциатов сопровождается минимальным увеличением внутренней энергии кристаллической решётки. В результате трёхвалентные примесные ионы характеризуются выраженным эффектом димерной самоорганизации, приводящим к агрегации примесных ионов в димерные ассоциаты во время роста кристаллов. Такой эффект димерной самоорганизации был обнаружен для трёхвалентного иттербия в CsCdBr<sub>3</sub> [7, 8] и форстерите Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> [9, 10]. В данной работе методами стационарной и импульсной спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) продолжено исследование структуры димерных ассоциатов, образованных примесными ионами иттербия в монокристаллах форстерита.

# Образцы и условия экспериментов

Кристаллическая структура форстерита описана в работе [11]. Элементарная ячейка кристаллической структуры форстерита имеет орторомбическую симметрию с пространственной группой Pbnm (константы решётки равны  $a=0.4753,\,b=1.019,\,c=0.5988$  нм) и содержит четыре формульные единицы. Ионы иттербия могут замещать ионы магния, расположенные внутри двух структурно неэквивалентных кислородных октаэдров, обозначаемых М1 и М2. Октаэдры М1 образуют квазиодномерную цепочку, ориентированную вдоль кристаллографической



**Рис. 1.** Проекция кислородных октаэдров кристаллической структуры  $Mg_2SiO_4$  на плоскость (bc) и структуры димерных ассоциатов ионов иттербия, локализованных в позициях M1 ( $Yb_{M1}$ ).  $V_{M1}$  и  $V_{M2}$  – вакансии магния в позициях M1 и M2, соответственно.

оси c. Октаэдры M2 примыкают к этой цепочке сбоку. Проекция кислородных октаэдров M1 и M2 на плоскость (bc) представлена на рис. 1.

Предварительные результаты ЭПР-исследования примесных центров иттербия, замещающего магний в позициях М1 в виде одиночного иона и димерного ассоциата, выделенного на рис. 1 сплошными толстыми линиями, были представлены в работах [9, 10]. Этот димерный ассоциат представляет собой два иона иттербия и магниевую вакансию между ними, замещающие три иона магния в позициях М1, образующих цепочку, параллельную кристаллографической оси с.

Кристаллическое поле в позиции М1 имеет инверсионную симметрию (точечная группа Сі). Главные магнитные оси парамагнитных центров в позициях М1 отклонены от кристаллографических плоскостей, и при произвольной ориентации внешнего магнитного поля в элементарной ячейке имеется четыре магнитно неэквивалентных позиции М1. Если внешнее магнитное поле лежит в кристаллографических плоскостях, то два из четырёх неэквивалентных центров становятся эквивалентными. Кристаллическое поле в позиции М2 характеризуется точечной симметрией С<sub>s</sub> и имеет плоскость зеркальной симметрии, перпендикулярную оси с. Поэтому для иона в этой позиции возможны только два магнитно неэквивалентных центра, главные магнитные оси которых параллельны оси с или лежат в плоскости (ab). Если внешнее магнитное поле лежит в кристаллографических плоскостях (ac) или (bc), два неэквивалентных центра в позициях М2 становятся эквивалентными. Эта разница позволяет различать центры, расположенные в узлах М1 и М2, на основе ориентационных зависимостей спектров ЭПР.

Монокристалл  ${\rm Mg_2SiO_4:Yb^{3+}}$  был выращен Е.В. Жариковым и К.А. Субботиным в Научном центре лазерных материалов и технологий ИОФ РАН по методике Чохральского в атмосфере азота из расплава, содержащего 0.15 ат.% иттербия по отношению к  ${\rm Mg^{2^+}}$ . Фактическая концентрация иттербия в кристалле, измеренная массспектрометрией с индуктивно связанной плазмой, составляла  $1.06\cdot 10^{-3}$  масс.%, или  $4.34\cdot 10^{-4}$  ат.%. Образец для ЭПР-измерений имел кубическую форму с размерами  $3\times 3\times 3$  мм. Грани образца были ориентированы параллельно кристаллографическим плоскостям. Измерения

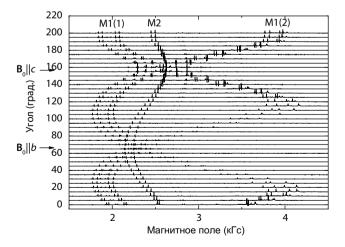
проводились в X-диапазоне на спектрометре ELEXSYS E680 с цилиндрическим диэлектрическим резонатором ER4118MD5-W1 серии Flexline. Стационарные спектры регистрировались при 15 К. Импульсные измерения проводились в диапазоне температур 5–15 К.

# Экспериментальные результаты

Спектры ЭПР ионов  $Yb^{3+}$  в  $Mg_2SiO_4$  характеризуются сильной анизотропией. На рис. 2 показана ориентационная зависимость спектров при вращении магнитного поля в плоскости (bc).

Видно, что все резонансные переходы делятся на три группы. Для двух групп линий, обозначенных М1, ориентации экстремальных положений магнитного поля отклоняются от кристаллографических осей. Следовательно, эти группы линий принадлежат иттербию в кристаллографических позициях М1. В каждой группе имеются по шесть резонансных линий, представляющих одиночные ионы и димерные ассоциаты двух магнитно эквивалентных ионов иттербия с магниевой вакансией между ними [9, 10]. Данный ассоциат выделен сплошными линиями на рис. 1. Для группы линий, обозначенной М2, экстремальные положения резонансных полей совпадают с кристаллографическими осями. Это характерно для парамагнитных центров, расположенных в плоскости зеркальной симметрии (ab), в частности для одиночного иона в позиции М2.

Мы использовали программный пакет EasySpin [12] для определения характеристик всех парамагнитных центров, образованных примесными ионами  $Yb^{3+}$  в  $Mg_2SiO_4$ . При этом предполагалось, что центр M2 является одиночным ионом  $Yb^{3+}$  в позиции M2. Эффективный спиновый гамильтониан одиночного иона  $\mathcal{H}_i$  соответствовал зее-



**Рис. 2.** Ориентационные зависимости спектров ЭПР при вращении магнитного поля в плоскости (bc). Положение спектров по оси ординат соответствует относительной ориентации магнитного поля при записи спектра. Рабочая частота спектрометра 9.723 ГГц, температура образца  $T=10~\mathrm{K}$ .

мановскому взаимодействию эффективного электронного спина S=1/2 с внешним магнитным полем **B** 

$$\mathcal{H}_{i} = \beta(\mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) . \tag{1}$$

Спиновый гамильтониан димерного ассоциата был представлен суммой зеемановских энергий двух ионов  $Yb^{3+}$  и членом, соответствующим спин-спиновому взаимодействию между ними.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{J} \cdot \mathbf{S}_2 . \tag{2}$$

При расчёте предполагалось, что в соответствии со структурой, ассоциата, показанной на рис. 1, оба иона Yb<sup>3+</sup> димерного ассоциата локализованы в одинаковых магнитно эквивалентных положениях. Наилучшее соответствие расчёта с экспериментальными данными было получено с параметрами спиновых гамильтонианов (1) и (2), представленными в табл. 1.

Углы Эйлера  $\alpha(g)$ ,  $\beta(g)$ ,  $\gamma(g)$  и  $\alpha(J)$ ,  $\beta(J)$ ,  $\gamma(J)$  определяют направления главных осей g-тензора и J-тензора в системе кристаллографических осей (zyz-вращения). Эти углы соответствуют одному из возможных магнитно неэквивалентных центров. Углы Эйлера для других центров могут быть определены с учётом зеркальной симметрии магнитных свойств центров относительно кристаллографических плоскостей.

Импульсные измерения проводилось при внешнем магнитном поле, лежащим в плоскости (ab) и отклонённом от оси a на  $50^{\circ}$ . Эхо-детектированный спектр переходов, для которых проводились измерения, представлен на рис. 3.

Температурные зависимости скоростей спин-решёточной релаксации (ССРР) были измерены методом насыщения-восстановления. Результаты представлены на рис. 4.

Для моделирования температурных зависимостей ССРР использовалось выражение, обычное для редкоземельных крамерсовых ионов [13]

**Таблица 1.** Параметры спиновых гамильтонианов (1) и (2) для примесных центров  $Yb^{3+}$  в  $Mg_{2}SiO_{4}$ .

Параметр	Одиночный ион М1	Димерный ассоциат М1	Центр М2		
$g_x$	4.9±0.1	5.0±0.1	4.5±0.1		
$g_y$	$2.0\pm0.1$	$2.1\pm0.1$	2.6±0.1		
$g_z$	$0.6\pm0.1$	$0.6\pm0.1$	$0.3\pm0.1$		
α(g) (град.)	67±5	67±5	90		
β( <i>g</i> ) (град.)	82±5	83±5	90		
ү(g) (град.)	54±5	53±5	45±5		
$J_{x}$ (МГц)		28±10			
$J_{v}$ (МГц)	564±10				
$J_z$ (М $\Gamma$ ц)	-798±10				
$\alpha(J)$ (град.)	110±10				
$\beta(J)$ (град.)	51±10				
$\gamma(J)$ (град.)		91±10			

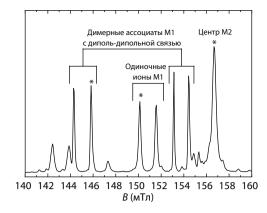


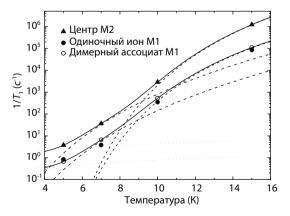
Рис. 3. Эхо-детектированный спектр примесных центров  $Yb^{3+}$  в  $Mg_2SiO_4$ . Частота спектрометра 9.721 ГГц. T=10~ К. Звездочками отмечены переходы, для которых проводились измерения. Для одиночных ионов в позиции M1 и димера с диполь-дипольным взаимодействием спектры состоят из пар линий, обязанных двум магнитно-неэквивалентным ионам. Расщепление между линиями в паре вызвано отклонением внешнего магнитного поля от кристаллографической плоскости.

$$T_1^{-1} = AT + BT^9 + C\exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right). \tag{3}$$

Здесь первый член описывает прямой однофононный процесс с участием фононов с частотой, равной частоте ЭПР-перехода. Второй член соответствует двухфононному рамановскому процессу. Третий член отвечает за процессы двухфононной релаксации Аминова-Орбаха с участием возбуждённого низколежащего электронного уровня с энергией  $\Delta$  выше основного уровня. Результаты подгонки представлены в табл. 2.

Видно, что ССРР одиночных ионов Yb<sup>3+</sup> в позиции M1 и димерного ассоциата M1 почти одинаковы. Для центра M2 все три механизма ССРР значительно более эффективны, чем для центров M1.

Нам не удалось найти в доступной литературе никаких данных о структуре электронных уровней основного



**Рис. 4.** Температурные зависимости ССРР электронных примесных центров  $Yb^{3+}$  в  $Mg_2SiO_4$ . Линии представляют теоретические зависимости для одиночного иона  $Yb^{3+}$  в позиции М1 и центра М2. Пунктирные, штрих-пунктирные и штриховые линии соответствуют однофононным, двухфононным рамановским и Аминова-Орбаха процессам. Сплошные линии — представляют сумму всех трёх процессов.

**Таблица 2.** Значения параметров в выражении (3), определяющих ССРР примесных центров Yb<sup>3+</sup> в Mg,SiO<sub>4</sub>.

	$A~(\mathrm{c^{-1}K^{-1}})$	$B (c^{-1}K^{-9})$	$C(\mathbf{c}^{-1})$	Δ (Κ)
Одиночный ион М1	0.14	6.5·10 <sup>-8</sup>	$7.2 \cdot 10^9$ $7.6 \cdot 10^9$ $4.1 \cdot 10^{11}$	170
Димерный ассоциат М1	0.08	1.4·10 <sup>-7</sup>		168
Центр М2	0.43	8.2·10 <sup>-7</sup>		191

мультиплета  $Yb^{3+}$  в кристалле  $Mg_2SiO_4$ . Можно лишь отметить, что полученные значения  $\Delta$  существенно не отличаются от энергии первых возбуждённых электронных уровней основных мультиплетов  $Yb^{3+}$  двух структурно различных центров  $Yb^{3+}$  в моноклинном кристалле  $Y_2SiO_5$   $\Delta_1 = 110$  см<sup>-1</sup> (158 K),  $\Delta_2 = 237$  см<sup>-1</sup> (341 K) [14].

# Обсуждение

Анализ представленных в табл. 1 главных значений g-тензора ( $g_x$ ,  $g_y >> g_z$ ) показывает, что при произвольной ориентации внешнего магнитного поля магнитный момент ионов Yb<sup>3+</sup> лежит близко к плоскости (xy). Это соответствует сильной анизотропии магнитных свойств типа лёгкая плоскость. Различные знаки главных значений J-тензора указывают на то, что спин-спиновое взаимодействие между ионами Yb в димерном ассоциате М1 имеет преимущественно диполь-дипольную природу.

Отметим, что главные значения д-тензора для центра М2 мало отличаются от соответствующих значений для ионов в позиции М1. Единственным существенным отличием магнитных свойств является ориентация главных осей д-тензора. Это означает, что собственные функции основных дублетов ионов Yb3+ в позициях M1 и центра М2 также почти одинаковы. Значения ∆, характеризующие энергию первого возбуждённого электронного уровня для процесса Аминова-Орбаха, также очень близки для всех центров Yb<sup>3+</sup>. Это заставляет нас предположить, что парамагнитный центр М2 с ориентационной зависимостью, характерной для одиночного иона в позиции М2, в действительности может быть димерным ассоциатом ионов Yb3+ в позициях М1 с вакансией магния в соседней позиции М2. Структура такого ассоциата выделена пунктирными линиями в левой части рис. 1. Из-за сильного обменного взаимодействия между близко расположенными ионами Yb3+ они теряют свою независимость и становятся единым парамагнитным центром с зеркальной симметрией, перпендикулярной оси с. Ориентационная зависимость спектров ЭПР в этом случае должна быть аналогична зависимости для одиночного парамагнитного центра, расположенного в позиции М2. Тогда можно объяснить значительно более высокую ССРР центра М2 по сравнению с одиночным ионом и димерным ассоциатом ионов иттербия в позициях М1. Известно, что модуляция фононами решётки обменного взаимодействия между ионами увеличивает ССРР [15]. Высокая вероятность образования таких

димерных ассоциатов подтверждается расчётами, выполненными в работе [16].

Для определения фактического значения электронного спина парамагнитного центра могут быть использованы измерения частоты переходных нутаций [17]. Для резонансного перехода с изменением магнитного квантового числа  $\Delta m_z = \pm 1$  частота нутации  $v_{\rm nut}$  определяется выражением [17]

$$V_{\text{nut}}(m_z, m_Z + 1) = \frac{g_1 \beta B_1}{h} \sqrt{S(S+1) - m_z(m_z + 1)}, \quad (4)$$

где  $g_1$  — эффективный g-фактор для микроволнового магнитного поля  $B_1$ ,  $\beta$  — магнетон Бора. Зависимость  $v_{\rm nut}$  от спинового квантового числа S может быть использована для определения величины S. Для наблюдения переходных нутаций мы использовали трёхимпульсную последовательность, где за переходным импульсом переменной длительности t следовала двухимпульсная последовательность спинового эха Хана. Таким образом, переходные нутации представляли зависимость продольной спиновой намагниченности  $M_z$  от величины t. Результаты измерений представлены на рис. 5.

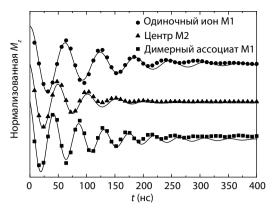
Частоты переходных нутаций для одиночного иона в позиции М1, димерного ассоциата М1 и центра М2 равны  $16.2,\ 22.4$  и 19.2 МГц соответственно. В соответствии с выражением (4) теоретическое соотношение частот переходных нутаций для димерного ассоциата с эффективным спином S=1 и одиночного иона с эффективным спином S=1/2 должно составлять  $\approx 1.41$ . Измеренное соотношение для димерного ассоциата и одиночного иона около 1.38. Это очень близко к теоретическому соотношению. Значение частоты переходных нутаций для центра М2 находится между значениями частот для одиночного иона М1 и димерного ассоциата М1.

Для анализа полученных значений частоты нутации мы провели модельные расчёты нутации пары электронных спинов. Спин-гамильтониан пары (2) был записан через спиновые операторы с учётом взаимодействия с магнитной компонентой микроволнового поля

$$\mathcal{H}_0 = \hbar \left( (\omega_{z1} - \omega_0) S_{1z} + (\omega_{z2} - \omega_0) S_{2z} + J_z S_{1z} S_{2z} + J_x S_{1x} S_{2x} + J_y S_{1y} S_{2y} + \omega_1 (S_{1x} + S_{2x}) \right).$$

Здесь слагаемые, пропорциональные z-проекциям спинов, описывают зеемановское взаимодействие с постоянным магнитным полем, квадратичные по спиновым операторам слагаемые описывают энергию расщепления уровней энергии в нулевом поле благодаря гейзенберговскому обменному взаимодействию и спин-спиновому дипольдипольному взаимодействию. Последнее слагаемое учитывает взаимодействие спинов с поляризованным по кругу СВЧ-полем с амплитудой  $\omega_1 = \gamma B_1$  и несущей частотой  $\omega_0$ .

Мы провели расчёты при разных значениях параметров спин-гамильтониана, предполагая, что начальное состояние спинов в высокотемпературном приближении можно задать матрицей плотности  $\rho_0 = S_{1z} + S_{2z}$ . СВЧ-поле

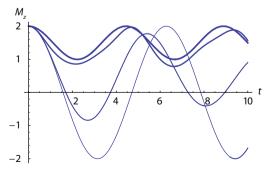


**Рис. 5.** Переходные нутации для примесных центров  $Yb^{3+}$  в  $Mg_2SiO_4$ . Значки — эксперимент, линии — аппроксимации экспоненциально затухающими косинусоидами.

включается в момент времени t=0. Динамика спинов задаётся оператором  $\mathbf{L}=\exp(-\mathrm{i}\,\mathscr{H}t/\nabla)$ . Наблюдаемой в нашем эксперименте величиной является среднее значение z-проекции спинов  $M_z=\mathrm{Tr}[(S_{1z}+S_{2z})\mathbf{L}\rho_0\mathbf{L}^z]$ .

Мы проанализировали осцилляции  $M_z(t)$  в разных случаях. Когда спин-спиновое взаимодействие пренебрежимо мало, то проявляется частота нутации  $\omega_1$ . В общем случае спин-спиновое взаимодействие меняет частоту нутации. Но не всегда. Например, при равенстве зеемановских частот спинов пары только изотропное обменное взаимодействие не влияет на частоту нутации, она равна  $\omega_1$ . Если спин-спиновое взаимодействие анизотропное, то может проявиться ожидаемое повышение частоты нутации. Для иллюстрации на рис. 6 приведены результаты расчётов  $M_z(t)$  для случая анизотропного спин-гамильтониана с  $J_z \neq 0$ ;  $J_x = J_y = 0$ ,  $\omega_{z1} = \omega_{z2} = \omega_z$ ,  $\omega_0 = \omega_z + J/2$ .

Из рис. 6 видно, что при  $J_z=0$  частота нутации равна  $\omega_1$  (на рис. 6 период нутации самой тонкой линии равен  $2\pi/\gamma$ , с), как и ожидается для невзаимодействующих спинов S=1/2. С ростом  $D_z$  частота повышается и достигает предельного значения  $(2\omega_1)^{1/2}=1.42\omega_1$ . На рисунке кривые для  $J_z=6$  и 30 Гс практически сливаются. Дальнейшее увеличение  $J_z$  уже не меняет частоты нутации.



**Рис. 6.** Временная зависимость  $M_z(t)$ , рассчитанная для параметров  $\omega_1 = 1$  Гс;  $J_z = 0$ , 1, 3, 6, 30 Гс. На рисунке толщина кривых растёт с увеличением величины  $J_z$ . Для перевода частоты, данной в гауссах, в рад/с надо умножить на фактор  $\gamma = 1.76 \cdot 10^7$ .

Приведенные рисунки показывают, что эксперименты по нутации могут дать дополнительную информацию об анизотропии спин-спинового взаимодействия и величине параметров спин-спинового взаимодействия. Однако для получения количественного значения параметров спиновой системы нужны более детальные расчёты. Мы этим занимаемся.

### Заключение

Стационарными и импульсными методами ЭПР-спектроскопии определены структурные, магнитные и релаксационные свойства примесных ионов иттербия в монокристаллах синтетического форстерита Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Были обнаружены и изучены три структурно различных парамагнитных центра. Они представляют собой одиночный ион  $Yb^{3+}$ , замещающий ион  $Mg^{2+}$  в кристаллографической позиции М1, и два димерных ассоциата, состоящих из двух ионов Yb<sup>3+</sup> в позициях M1 и магниевой вакансии, выполняющей роль компенсатора избыточного заряда, возникающего при гетеровалентном замещении двухвалентного магния трёхвалентным иттербием. В первом димерном ассоциате магниевая вакансия расположена в позиции М1 между двумя ионами иттербия, расположенными на расстоянии 0.6 нм и связанными диполь-дипольным взаимодействием. Во втором ассоциате магниевая вакансия расположена в позиции М2 рядом с двумя ионами иттербия в соседних позициях М1. В этом случае два иона Yb<sup>3+</sup> находятся на расстоянии 0.3 нм и связаны изотропным обменным взаимодействием. Установлено, что магнитные свойства всех центров характеризуются сильной анизотропией типа лёгкая плоскость.

Измерения времени спин-решёточной релаксации, проведённые при температурах 5–15 К, показали, что температурные зависимости релаксации хорошо описываются совместным действием прямого однофононного процесса с участием фононов с частотой, равной частоте ЭПР-перехода, рамановского двухфононного процесса и двухфононного резонансного процесса Аминова-Орбаха, включающего возбуждённый низколежащий электронный уровень с энергией около 125 см<sup>-1</sup>.

Работа выполнена в сотрудничестве с Е.В. Жариковым и К.А. Субботиным (Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва).

Авторы выражают признательность В.А. Шустову за рентгенографические исследования образца.

- Bertaina S., Gambarelli S., Tkachuk A., Kurkin I.N., Malkin B., Stepanov A., Barbara B.: Nature Nanotechnology 2, 39–42 (2007)
- Bertaina S., Shim J.H., Gambarelli S., Malkin B.Z., Barbara B.: Phys. Rev. Lett. 103, 226402 (2009)
- Lehmann J., Gaita-Arino A., Coronado E., Loss D.: Nature Nanotechnology 2, 312–317 (2007)

- Sato K., Nakazawa S., Rahimi R., Ise T., Nishida S., Yoshino T., Mori N., Toyota K., Shiomi D., Yakiyama Y., Morita Y., Kitagawa M., Nakasuji K., Nakahara M., Hara H., Carl P., Hofer P., Takui T.: J. Mater. Chem. 19, 3739–3754 (2009)
- Luis F., Repolles A., Martinez-Perez M.J., Aguila D., Roubeau O., Zueco D., Alonso P.J., Evangelisti M., Camon A., Sese J., A. L. Barrios, Aromi G.: Phys. Rev. Lett. 107, 117203 (2011)
- Nelson J.N., Zhang J., Zhou J., Rugg B.K., Krzyaniak M.D., Wasielewski M.R.: J. Chem. Phys. 152, 014503 (2020)
- Malkin B.Z., Leushin A.M., Iskhakova A.I., Heber J., Altwein M., Moller K., Fazlizhanov I.I., Ulanov V.A.: Phys. Rev. B 62, 7063–7070 (2000)
- 8. Mehta V, Gourier D: J. Phys.: Condens. Matter 13 4567-4578 (2001)
- Тарасов В.Ф., Суханов А.А., Дудникова В.Б., Жариков Е.В., Лис Д.А., Субботин К.А.: Письма в ЖЭТФ 106, 78–83 (2017)

- 10. Тарасов В. Ф., Суханов А. А.. Димерная самоорганизация примесных ионов иттербия в монокристаллах синтетического форстерита. Казанский физико-технический институт 2017. Ежегодник, с. 47–50. Казань: ФизтехПресс 2018.
- Birle J.D., Gibbs G.V., Moore P.B., Smith J.V.: Amer. Mineral. 53, 807–824 (1968)
- 12. Stoll S., Schweiger A.: J. Magn. Reson. 178, 42-45 (2006)
- Абрагам А., Блини Б.: Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. т. 1, гл. 10. Москва: Мир, 1972.
- Campos S., Denoyer A., Jandl S., Viana B., Vivien D., Loiseau P., Ferrand B.: J. Phys.: Condens. Matter 16, 4579–4590 (2004)
- 15. Gill J.C.: Proc. Phys. Soc. 79, 58-68 (1962)
- 16. Дудникова В.Б., Жариков Е.В., Лис Д.А., Ерёмин Н.Н.: ФТТ **61**, 737–740 (2019)
- Schweiger A., Jeschke G., Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance. P. 429. New York: Oxford Univ. Press 2001.

# Исследование методом ЭПР слоистых перовскитоподобных оксидов $\mathrm{Sr_2TiO_4}$ , легированных La и Cu

Р. М. Ерёмина, И. В. Яцык, Т. П. Гаврилова, А. А. Суханов

Лаборатория радиоспектроскопии диэлектриков, лаборатория спиновой физики и спиновой химии

В новых слоистых перовскитоподобных оксидах  $La_xSr_{2.x}Ti_{1.x/2}Cu_{x/2}O_4$  (x=0.2,0.3,0.5) со структурой Раддлесдена-Поппера (типа  $K_2NiF_4$ ) ионы меди работают как регуляторы фотоактивности и присутствуют в двух степенях окисления. Наличие в  $La_xSr_{2.x}Ti_{1.x/2}Cu_{x/2}O_4$  (x=0.2,0.3,0.5) катионов меди  $Cu^{2+}$  было доказано на основании измерений электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Показано, что анизотропия g-тензора ионов меди  $Cu^{2+}$  увеличивается с увеличением концентрации x в  $La_xSr_{2.x}Ti_{1.x/2}Cu_{x/2}O_4$ . Интегральная интенсивность сигнала ЭПР в образце  $La_0_SSr_{1.5}Ti_{0.75}Cu_{0.25}O_4$  под действием лазерного излучения с длиной волны 355 нм возросла, что свидетельствует о увеличении числа парамагнитных центров ( $Cu^{2+}$ ) в несколько раз.

# Введение

Фенол и его производные являются опасными загрязнителями водных ресурсов. Попадание в водоём незначительного количества фенольных соединений приводит к уменьшению способности водного объекта к саморегенерации [1]. Для удаления фенольных соединений из воды перспективно применение методов каталитического окисления в условиях УФ-облучения, приводящих к глубокой конверсии растворимых органических веществ до углекислого газа и воды. В гетерогенном катализе для разложения широкого спектра органических загрязнителей широко используется диоксид титана в структурной модификации анатаза [2, 3]. Титанаты стронция  $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ , (гомологический ряд Раддлесдена-Поппера) имеют структурное сходство с анатазной фазой ТіО<sub>2</sub>. Атомы Ті в этих тройных оксидах, так же, как и в ТіО2, расположены в шестикоординированном октаэдрическом окружении. Выяснилось, что титанаты стронция являются подходящими материалами для использования в фотосистемах [4, 5].

Соединение  $Sr_2TiO_4$  рассматривается в качестве фотокатализатора окисления токсичных органических соединений до углекислого газа и воды [6]. Специфическая кристаллическая структура этого оксида способствует разделению эффективных зарядов (h<sup>+</sup>/e<sup>-</sup>), образующих экситонную пару.  $Sr_2TiO_4$  становится фотоактивным только при облучении светом с длиной волны  $\lambda = 253$  нм, что является его главным недостатком. Поэтому первоочередной задачей при разработке эффективных фотокатализаторов с расширенным оптическим диапазоном остаётся управление шириной запрещённой зоны полупроводников. Для расширения интервала светопоглощения в таких материалах обычно используют методы допирования [6, 7–11].

При введении в катионную подрешётку полупроводника примесных атомов в зоне запрещённых энергий образуются дополнительные энергетические уровни, что оказывает влияние на расширение спектрального рабо-

чего диапазона  $Sr_2TiO_4$ . Допирование La/d-металлами в позициях A и B полупроводниковой матрицы создаёт благоприятные условия для формирования собственных структурных дефектов, например, ионизированных кислородных вакансий, которые играют роль ловушек электронов и дырок, возникающих при фотовозбуждении [7, 12].

Известно, что оксиды меди разной валентности (CuO/Cu<sub>2</sub>O), имеющие ширину запрещённой зоны около 2.0 эВ и входящие в структуру оксидной титановой подрешётки, оказывают эффективное влияние на электронную зонную и собственную дефектность титанатов, например, на концентрацию кислородных вакансий, регулирующих каталитическую активность полупроводников [13, 14].

В связи с этим замещение Sr ионами La по катионной подрешётке и Ті ионами Си по анионной подрешётке в Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, позволит регулировать ширину запрещённой зоны и оказывать влияние на смещение фотоокисления токсичных продуктов в область видимого диапазона. Валентное состояние меди в новых сложных оксидов  $La_xSr_{2-x}Ti_{1-x/2}Cu_{x/2}O_4$  (x = 0.2, 0.3, 0.5) может быть как  $Cu^+$ , так и Cu<sup>2+</sup>. Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволяет определить валентность меди, так как Cu<sup>+</sup> имеет полностью заполненную оболочку 3d10 и сигнал в спектре ЭПР от данного иона не наблюдается. Ион меди Cu<sup>2+</sup> имеет конфигурацию 3d<sup>9</sup> и соответствующий сигнал наблюдается в спектре ЭПР в широком температурном интервале. Целью данной работы является изучение новых сложных оксидов  $\text{La}_{x}\text{Sr}_{2-x}\text{Ti}_{1-x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_{4}$  ( $x=0.2,\ 0.3,$ 0.5) методом ЭПР в отсутствии и при освещении светом длиной волны 355 нм.

#### Образцы и условия эксперимента

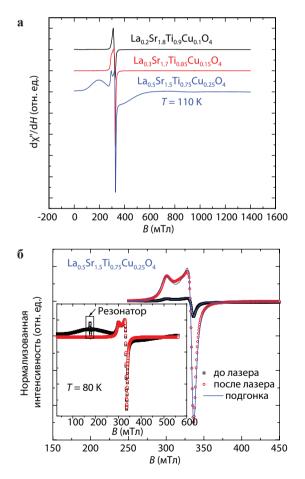
Образцы были выращены раствор-расплавным методом Т.И. Чупахиной в институте химии твёрдого тела УрО РАН, Екатеринбург. Порошки составов  $\text{La}_x \text{Sr}_{2-x} \text{Ti}_{1-x/2} \text{Cu}_{x/2} \text{O}_4$  ( $x=0.2,\ 0.3,\ 0.5$ ) были синтезированы по прекурсорной

1

технологии с использованием нитратно-органических композиций, описанной в [15]. Спектры ЭПР измеряли в диапазоне температур от 5 до 300 К в X-диапазоне частот с помощью ЭПР-спектрометров ELEXSYS E-680 и EMXPlus. Образцы облучались лазером средней мощности 120 мВт с длиной волны 355 нм в ампуле с внешним диаметром 4 мм.

Активность полученных оксидов  $La_xSr_{2-x}Ti_{1-x/2}Cu_{x/2}O_4$  ( $x=0.2,\,0.3,\,0.5$ ) как фотокатализаторов определяется наличием в них катионов меди с разной валентностью. Для определения валентного состояния Cu были проведены измерения спектров ЭПР керамики  $La_xSr_{2-x}Ti_{1-x/2}Cu_{x/2}O_4$  ( $x=0.2,\,0.3,\,0.5$ ) при различных температурах и исследовано влияние облучения лазером (355 нм) на поведение спектров ЭПР в соединении  $La_0 Sr_{1.8}Cu_{0.25}Ti_{0.75}O_4$ . На рис. 1а приведены спектры ЭПР при температуре 110 К для  $La_xSr_{2-x}Ti_{1-x/2}Cu_{x/2}O_4$  ( $x=0.2,\,0.3,\,0.5$ ).

Форма линии ЭПР типична для порошкового спектра ЭПР. Как видно из рис. 1а, степень анизотропии линии ЭПР сильно меняется с увеличением концентрации легирующей примеси, что может быть связано с искажением лигандного октаздра ближайшего окружения ионов меди с увеличением x. Степень анизотропии сигнала

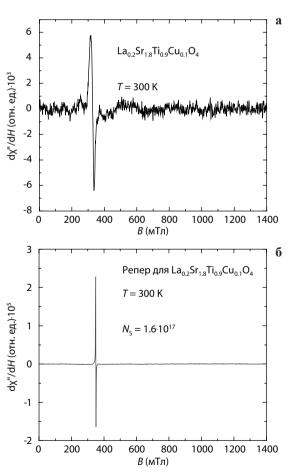


**Рис. 1. а** Спектры ЭПР в керамике  $La_xSr_{2x}Ti_{1xy2}Cu_{xy2}O_4$  (x=0.2, 0.3, 0.5) при 108–110 K; **6** спектры ЭПР керамики  $La_{0.5}Sr_{1.5}Ti_{0.75}Cu_{0.25}O_4$  до и после лазерного облучения при 80 K. На вставке приведены нормированные на максимум сигналы ЭПР; сигнал от резонатора показан стрелкой.

ЭПР, обусловленная разницей g-факторов, в керамике  $La_{0.2}Sr_{1.8}Cu_{0.1}Ti_{0.9}O_4$  невелика —  $g_{\parallel}=2.2$ ;  $g_{\perp}=2.11$  и ширина линии 8 мТл, а для  $La_{0.3}Sr_{1.7}Cu_{0.15}Ti_{0.85}O_4$  степень анизотропии возрастает —  $g_{\parallel}=2.25$ ;  $\Delta H_{\parallel}=8.5$  мТл, и  $g_{\perp}=2.08$ ;  $\Delta H_{\perp}=5$  мТл, для  $La_{0.5}Sr_{1.5}Cu_{0.25}Ti_{0.75}O_4$  аппроксимирующие параметры сигнала ЭПР равны  $\Delta H_{\parallel}=8.5$  мТл,  $g_{\parallel}=2.25$  и  $\Delta H_{\perp}=5$  мТл,  $g_{\perp}=2.015$ . Мы предполагаем, что наблюдаемая резонансная линия, присутствующая во всех образцах, связана с ионами  $Cu^{2+}$  (3d°, S=1/2).

Спектры ЭПР  $La_{0.5}Sr_{1.5}Cu_{0.25}Ti_{0.75}O_4$  при 80 К после и до лазерного облучения представлены на рис.16. Под действием лазерного излучения амплитуда сигнала в диапазоне магнитных полей от 300 до 350 мТл увеличивается, а интенсивность сигнала эталона не меняется. Из анализа формы линии установлено, что параметры первой линии ЭПР в оксиде  $La_{0.5}Sr_{1.5}Cu_{0.25}Ti_{0.75}O_4$  (g-фактор и ширина линии) после облучения не меняются и равны  $\Delta H_{\parallel}=8.5$  мТл,  $g_{\parallel}=2.25$  и  $\Delta H_{\perp}=5$  мТл,  $g_{\perp}=2.015$ .

Как известно, интенсивность сигнала парамагнитного резонанса пропорциональна числу парамагнитных центров. Для количественной оценки изменения числа парамагнитных центров в образце под действием лазерного излучения измерялись площади под кривыми поглощения. В качестве эталонного сигнала ЭПР использовалась линия



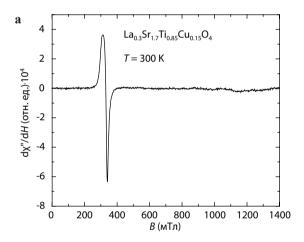
**Рис. 2.** а Спектры ЭПР при комнатной температуре для  $La_{0.2}Sr_{1.8}Ti_{0.9}Cu_{0.1}O_4$ , измеренные в первом резонаторе; **6** спектры ЭПР репера с количеством спинов равным  $1.6 \cdot 10^{17}$ , измеренные во втором резонаторе.

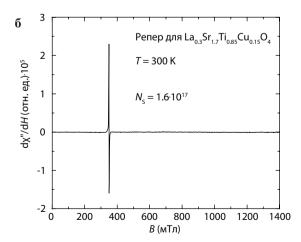
поглощения парамагнитных центров стенок резонатора. Двойное интегрирование первой производной линии поглощения показало, что количество парамагнитных центров в образце увеличилось в 7.57 раза под действием лазерного излучения с длиной волны 355 нм.

Была произведена оценка количества парамагнитных центров, наблюдаемых в спектре ЭПР до лазерного облучения. Для этого проводились измерения на спектрометре Bruker EMXPlus, используя двойной прямоугольный резонатор ER 4105DR при комнатной температуре.

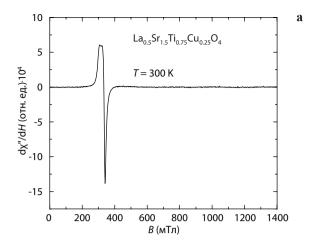
На рис. 2а–4а показаны спектры ЭПР керамики  $La_xSr_{2-x}Ti_{1-x/2}Cu_{x/2}O_4$  (x=0.2,0.3,0.5), зарегистрированные при комнатной температуре в первом резонаторе, на рис. 2б–4б сигналы ЭПР от репера с известном количеством спинов во втором резонаторе.

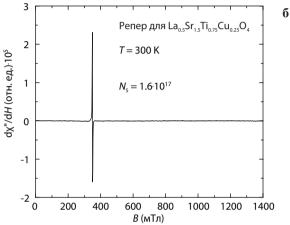
Сравнивая интегральную интенсивность сигналов ЭПР в изучаемом образце и для эталонного образца (репер), определили количество спинов в образце, дающих вклад в спектр ЭПР, используя следующую методику. Была определена молярная масса всех образцов по стехиометрической формуле. Вычислили количество молей в данном образце, и количество элементарных ячеек в соединении. Число элементарных ячеек даст нам общее





**Рис. 3. а** Спектры ЭПР при комнатной температуре для  $La_{0.3}Sr_{1.7}Ti_{0.85}Cu_{0.15}O_4$  измеренном в первом резонаторе; **6** спектры ЭПР репера с количеством спинов равным  $1.6\cdot10^{17}$ , измеренном во втором резонаторе.





**Рис. 4. а** Спектры ЭПР при комнатной температуре для  $La_{0.5}Sr_{1.5}Ti_{0.75}Cu_{0.25}O_4$  измеренном в первом резонаторе; **6** спектры ЭПР репера с количеством спинов равным  $1.6\cdot10^{17}$ , измеренном во втором резонаторе.

число спинов в данном соединении. Сравнивая с эталоном, получили процентное содержание магнитных ионов меди в данном образце.

Установлено, что отношение числа парамагнитных центров  $N_{\mathrm{Cu}^{2+}}$  ко всем ионам меди N (как  $\mathrm{Cu}^+$ , так и  $\mathrm{Cu}^{2+}$ ) в  $\mathrm{La}_x\mathrm{Sr}_{2-x}\mathrm{Ti}_{1-x/2}\mathrm{Cu}_{x/2}\mathrm{O}_4$  составляет  $N_{\mathrm{Cu}^{2+}}/N=1.5\%$  при x=0.2;  $N_{\mathrm{Cu}^{2+}}/N=13\%$  при x=0.3 и  $N_{\mathrm{Cu}^{2+}}/N=21\%$  при x=0.5. Полученные результаты занесены в табл. 1 и 2.

Таким образом, во всех трёх образцах  $\text{La}_x \text{Sr}_{2-x} \text{Ti}_{1-x/2} \text{Cu}_{x/2} \text{O}_4$  ( $x=0.2,\ 0.3,\ 0.5$ ) обнаружено наличие Cu в двух валентных состояниях, причём количество двухвалентной меди

**Таблица 1.** Расчёт молярной массы для образцов  $\mathrm{La_xSr_{2-x}Ti_{1-x/2}Cu_{x/2}O_4}$  (x=0.2,~0.3,~0.5).

Ион	M (г/моль)	x = 0.2	x = 0.3	x = 0.5
La	138.900	0.2	0.30	0.50
Sr	87.620	1.8	1.70	1.50
Ti	47.867	0.9	0.85	0.75
Cu	63.546	0.1	0.15	0.25
O	15.999	4.0	4.00	4.00
Σ		298.927	304.839	316.663

**Таблица 2.** Определение количества спинов в данных соединениях  $\text{La}_{v}\text{Sr}_{2-v}\text{Ti}_{1-v}\text{2}\text{Cu}_{v}\text{2}\text{O}_{4}$  ( $x=0.2,\ 0.3,\ 0.5$ ).

х	$M_{\Sigma}$ (г/моль)	<i>m</i> (мг)	$N_0$ ·10 <sup>19</sup>	$N_x \cdot 10^{17}$	N <sub>x</sub> /N <sub>0</sub> ·100%
0.2	298.927	17.9	3.6	5.25	1.5
0.3	304.839	14.7	2.9	37.8	13.0
0.5	316.663	15.9	3.0	64.4	21.0

по данным ЭПР возрастает по мере увеличения общего содержания меди в образце.

Было изучено поведение оксида  $La_{0.5}Sr_{1.5}Cu_{0.25}Ti_{0.75}O_4$  под действием лазерного облучения. Как указывалось выше, мы предполагаем, что сигнал парамагнитного резонанса в образце наблюдается от ионов  $Cu^{2+}$  с электронной конфигурацией  $3d^9$ , тогда как для  $Cu^+$  с электронной конфигурацией  $3d^{10}$  с полностью заполненной 3d-оболочкой сигналы ЭПР отсутствуют. Следовательно, увеличение интегральной интенсивности линий ЭПР в образце под действием лазерного излучения свидетельствует об изменении валентности ионов меди с  $Cu^+$  на  $Cu^{2+}$ . Следует отметить, что широкая вторая линия ЭПР (см. рис. 16), которая дополнительно наблюдалась в керамике  $La_{0.5}Sr_{1.5}Cu_{0.25}Ti_{0.75}O_4$  до лазерного облучения, после лазерного облучения не регистрируется.

В спектре ЭПР керамики  $La_{0.5}Sr_{1.5}Cu_{0.25}Ti_{0.75}O_4$  в интервале температур вторая линия ЭПР (см. вставку на рис. 1б) наблюдается в интервале температур от 25 до 250 К, ширина её линии линейно уменьшается с увеличением температуры с 200 до 20 мТл. Мы предполагаем, что вторая линия ЭПР может быть связана с наличием в этом образце магнитных поляронов, образованных носителями заряда и спинами ионов меди. Энергии лазерного излучения достаточно, чтобы разрушить магнитный полярон. После облучения носители заряда (в данном случае дырки) локализуются на ионах меди, понижая их валентность до Cu<sup>2+</sup>. Поскольку ионы меди являются ян-теллеровскими ионами, изменение их валентного состояния приводит к понижению симметрии ближайшего окружения. Степень искажения октаэдра проявляется в анизотропии д-тензора.

#### Выводы

Спектры ЭПР соединений  $La_xSr_{2-x}Ti_{1-x/2}Cu_{x/2}O_4$  были измерены в диапазоне температур от 4.2 до 300 К. Форма линии ЭПР типична для порошкового спектра ЭПР ионов  $Cu^{2+}$ , содержащего параллельные и перпендикулярные компоненты для всех керамик в широком диапазоне температур. Установлено, что с увеличением концентрации

x увеличивается степень анизотропии g-тензора парамагнитных центров, образованных ионами меди. Оценено количество парамагнитных центров  $\mathrm{Cu}^{2+}$  по отношению ко всем ионам меди во всех образцах, которое равно 1.5% при x=0.2; 13% для x=0.3 и 21% для x=0.5 до воздействия лазерного излучения.

В спектре ЭПР керамики  $La_{0.5}Sr_{1.5}Cu_{0.25}Ti_{0.75}O_4$  зарегистрирован сигнал от магнитного полярона, разрушенного лазерным излучением с длиной волны 355 нм. Наблюдается увеличение примерно в 8 раз интегральной интенсивности сигнала ЭПР в образце  $La_{0.5}Sr_{1.5}Cu_{0.25}Ti_{0.75}O_4$  под действием лазерного излучения с длиной волны 355 нм, что связано с увеличением числа парамагнитных центров  $Cu^{2+}$ .

# Благодарности

Авторы выражают признательность Чупахиной Татьяне Ивановне (г. Екатеринбург Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской Академии Наук) за предоставленные образцы.

- Скворцова Л.Н., Чухломина Л.Н., Гормакова Н.А., Козубец М.С.: Вестник Томского государственного университета № 370, 190–193, (2013)
- 2. Nagaveni K., Sivalingam G., Hegde M.S., Madras G.: Environmental Science & Technology 38, № 5, 1600–1604 (2004)
- 3. Sobczynski A., Duczmal L., Zmudzinski W.: Journal of Molecular Catalysis A-Chemical 213, № 2, 225–230 (2004)
- Lu L. W., Lv M. L., Wang D., Liu G., Xu X. X.: Applied Catalysis B-Environmental 200, 412–419 (2017)
- Lu L. W., Lv M. L., Liu G., Xu X. X.: Applied Surface Science 391, 535–541 (2017)
- Sorkh-Kaman-Zadeh A., Dashtbozorg A.: Journal of Molecular Liquids 223, 921–926 (2016)
- 7. Sun X.Q., Xie Y.H., Wu F.F., Chen H.M., Lv M.L., Ni S., Liu G., Xu X.X.: Inorganic Chemistry **54**, № 15, 7445–7453 (2015)
- Sun X.Q., Xu X.X.: Applied Catalysis B-Environmental 210, 149–159 (2017)
- Sun X.Q., Mi Y.L., Jiao F., Xu X.X.: Acs Catalysis 8, № 4, 3209–3221 (2018)
- 10. Yu J.X., Xu X.X.: Journal of Energy Chemistry **51**, 30–38 (2020)
- Pany S., Nashim A., Parida K.: in Nanocomposites for Visible Light-Induced Photocatalysis, pp. 295–331. Switzerland: Springer International Publishing AG, 2017.
- Kumar S.G., Devi L.G.: Journal of Physical Chemistry A 115, № 46, 13211–13241 (2011)
- 13. Sun Q.N., Peng Y.P., Chen H.L., Chang K.L., Qiu Y.N., Lai S.W.: Journal of Hazardous Materials 319, 121–129 (2016)
- 14. Xi Z.H., Li C.J., Zhang L., Xing M.Y., Zhang J.L.: International Journal of Hydrogen Energy 39, № 12, 6345–6353 (2014)
- Chupakhina T.I., Deeva Y.A., Melnikova N.V., Gorin V.V., Sivkov I.S., Gyrdasova O.I.: Mendeleev Communications 29, № 3, 349–351 (2019)

### Магнитные свойства людвигита Mn<sub>1,39</sub>Co<sub>1,61</sub>BO<sub>5</sub>

Д. В. Попов, И. В. Яцык, Т. П. Гаврилова, В. А. Шустов, Р. М. Ерёмина

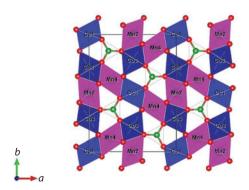
Лаборатория радиоспектроскопии диэлектриков; лаборатория спиновой физики и спиновой химии, лаборатория физики углеродных наноструктур и композитных систем

Порошковый образец людвигита  $\mathrm{Mn}_{1.39}\mathrm{Co}_{1.61}\mathrm{BO}_5$  был исследован методами рентгеноструктурного анализа и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Последний метод показал наличие нескольких фазовых и структурных переходов при различных температурах, в том числе магнитное упорядочение при  $T=60~\mathrm{K}$  и локализацию свободного электрона при  $T=200~\mathrm{K}$ . Показано, что g-фактор линии ЭПР имеет значение меньше 2 при низких температурах, далее повышается с увеличением температуры до комнатной и достигает значения  $g_{3\phi\phi}=2.04~\mathrm{пр}$ и  $T=340~\mathrm{K}$ .

#### Введение

Людвигиты – это окисбораты с общей структурной формулой  $M_2M'BO_5$ , где M и M' – ионы двух- и трёхвалентного металла, соответственно. В данных соединениях наблюдаются разнообразные типы магнитного упорядочения, обусловленные распределением магнитных ионов по четырём структурно неэквивалентным позициям с октаэдрическим окружением и смешанная валентность, следствием которой является необычное зарядовое упорядочение, и т.п. Эти свойства связаны с наличием в кристаллографической структуре данных соединений зигзагообразных стенок, образованных ионами металлов разной валентности. Большинство людвигитов имеет пространственную группу Pbam. Кристаллическая структура показана на рис. 1. Структурно неэквивалентные позиции обозначены на рис. 1 номерами 1–4. Соединённые между собой октаэдры кислорода с ионами металла в позициях 3-1-3 (синий цвет) и 4-2-4 (малиновый цвет) образуют структуры типа трёхногих лестниц (3LL).

Как можно заметить, уникальные свойства людвигита зависят от его состава – ионов металла, находящихся в



**Рис. 1.** Кристаллическая структура  $M_2M'BO_5$ , ионы бора располагаются в центрах треугольников связей, ионы кислорода располагаются по вершинам октаэдров, а ионы металлов марганца и кобальта находятся внутри закрашенных октаэдров.

составе соединения. Так, например, людвигиты, содержащие в своём составе преимущественно медь, имеют антиферромагнитное или ферримагнитное упорядочение с низкими значениями температуры упорядочения ниже 6 К [1]. В то же время марганец-содержащие людвигиты упорядочиваются при довольно высоких температурах T=25-70 К, при этом имея ферримагнитное упорядочение и высокую магнитожёсткость [2]. Более того, в людвигитах могут наблюдаться несколько структурных и магнитных фазовых переходов при различных температурах, и исследования таких соединений высокочувствительным методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) могут выявить некоторые из таких переходов, которые будут неочевидны или попросту не видны при использовании иных методов.

В работе [3] показано, что в людвигите Со<sub>3</sub>О<sub>2</sub>ВО<sub>3</sub> магнитный фазовый переход наблюдается при 42 К с ферромагнитным взаимодействием между плоскостями (ав) и ферримагнитным взаимодействием между спинами в плоскости. Было установлено, что ниже температуры упорядочения ионы кобальта  $Co^{3+} 3d^6 (S=0)$  занимают позицию 4 и находятся в низкоспиновом состоянии. А остальные позиции с номерами 1-3 занимают ионы кобальта  $Co^{2+} 3d^7 (S = 3/2)$  в высокоспиновом состоянии. В лестнице 4-2-4 один электрон распределён по трём позициям Со<sup>3+</sup>. При температуре вблизи комнатной, происходит локализация заряда на ионе кобальта в позиции 2, тогда немагнитные ионы  $Co^{3+} 3d^6 (S = 0)$  изолируют позицию 2, которую занимает ион кобальта Со<sup>2+</sup>. Поэтому в октаэдре 4 регистрируют наименьшее расстояние Со-О и высокую симметрию октаэдра ближайшего кислородного окружения.

В отличие от ранее изученных людвигитов, соединение  $\text{Co}_3\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  характеризуется наличием двух низкоразмерных субъединиц, каждая из которых содержит уникальный ион [4]. Монокристаллическая рентгеновская дифракция показала [4], что все участки на лестнице 3-1-3  $\text{Co}_3\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$  заняты ионами  $\text{Co}^{2^+}$ , а ионы Mn на лестнице 4-2-4 не имеют целых значений валент-

ности и могут быть описаны как три  ${\rm Mn}^{3+}$ , плюс один дополнительный электрон, который более локализован на позиции 2.

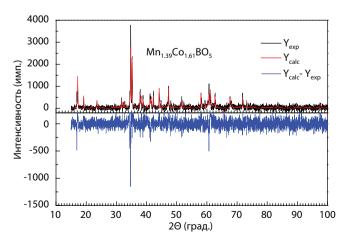
Фактически, анализ данных магнитной восприимчивости на переменном токе для  $\mathrm{Co_3Mn_3}(\mathrm{O_2BO_3})_2$  показал, что такое распределение ионов переменной валентности по разным кристаллографическим позициям приводит к магнитному упорядочению типа спиновое стекло при  $T_\mathrm{G}=31.9~\mathrm{K}.$ 

Целью данной работы является изучение магнитных свойств соединения  $Mn_{1.39}Co_{1.61}BO_5$  методом ЭПР и определение температур фазовых переходов.

#### Образцы и условия эксперимента

Образцы были выращены раствор-расплавным методом Е.М. Мошкиной в институте физики им. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук — обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск. Образец  $\mathrm{Mn}_{1.39}\mathrm{Co}_{1.61}\mathrm{BO}_5$  — это порошок, состоящей из крупных частиц кубической формы со стороной около 0.5 мм.

Образцы были изучены методом порошкового рентгеноструктурного анализа, дифрактограмма приведена на рис. 2. Измерения проводились на дифрактометре ДРОН-7 с шагом 0.02° и диапазоном 20 5-100°. Аппроксимация экспериментальных результатов проведена методом Ритвельда с помощью программы MAUD v. 2.94 [5, 6]. Из-за того, что масса одного кристаллита была слишком мала для рентгеноструктурного анализа, в эксперименте по рентгеноструктурному анализу был использован весь полученный материал после процесса синтеза. Такое увеличение массы позволило определить структуру синтезированной керамики Мп<sub>1 39</sub>Со<sub>1 61</sub>ВО<sub>5</sub>, учитывая все примеси, присутствующие в соединении, такие как оксид марганца Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Результаты анализа показали, что исследуемые образцы имеют пространственную группу Pbam. Кристаллографическая ячейка соединения имеет объём  $V = 352.22 \text{ Å}^3$  для  $Mn_{139}Co_{161}BO_5$ . Для схожего по



**Рис. 2.** Дифрактограмма людвигита Mn<sub>1.39</sub>Co<sub>1.61</sub>BO<sub>5</sub>.

составу соединения  $\rm Mn_{2.25}Co_{0.75}BO_5$  [2] значение объёма ячейки равно V=353.41(5) ų. Полученное значение довольно близко к величине V=350.6 ų, полученной для людвигита  $\rm Mn_3BO_5$ , и значительно превышают значение V=329.17 ų для  $\rm Co_3BO_5$ . Увеличение объёма элементарной ячейки с ростом концентрации марганца в образце объясняться тем, что кобальт имеет меньший ионный радиус, чем марганец во всех валентных состояниях.

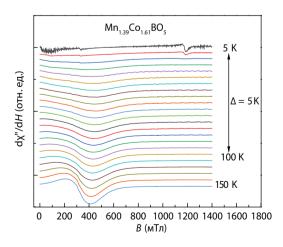
Для проведения измерений ЭПР были отобраны кристаллиты и стёрты в порошок. Измерения проводились на спектрометре EMX/plus (Bruker) на частоте 9.4 ГГц, оборудованном азотным и гелиевым проточными криостатами и температурным контроллером RS 232 (Bruker) и ITC503S (Oxford) в диапазоне температур от 4.2 до 340 К.

#### Результаты и обсуждение

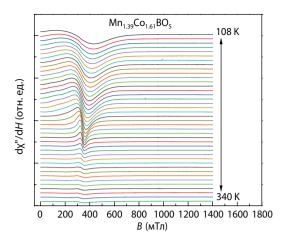
На рис. 3 и 4 представлены температурные зависимости спектров ЭПР для людвигита  $\mathrm{Mn_{1.39}Co_{1.61}BO_5}$ , снятые в диапазонах температур 5–150 К и 108–340 К, соответственно. Полученные спектры были аппроксимированы суммой двух линий, форма которых определялась выражением [7]:

$$\frac{\partial P}{\partial H} = \frac{\partial}{\partial H} \left[ \frac{\Delta H + \alpha (H - H_0)}{(H - H_0)^2 + \Delta H^2} + \frac{\Delta H - \alpha (H + H_0)}{(H + H_0)^2 + \Delta H^2} \right],\tag{1}$$

В результате аппроксимации были получены следующие параметры для линий 1 и 2: ширина резонансных линий  $\Delta H$ , резонансное значение магнитного поля  $H_{\rm res}$ . Температурная зависимость обратной ширины линии 1 ЭПР для  ${\rm Mn}_{1.39}{\rm Co}_{1.61}{\rm BO}_5$  приведена на рис. 5. Как следует из рис. 5, характер температурной зависимости обратной ширины линии меняется при температурах 209 и 260 К. Мы связываем это поведение с локализацией электрона на позициях иона 2 ниже 209 К, тогда как при температурах выше 260 К, заряд распределён между ионами, формирующими трёхногую лестницу 4-2-4. Между этими температурами



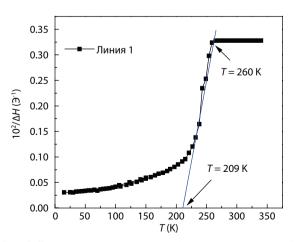
**Рис. 3.** Температурная зависимость спектров магнитного резонанса  $Mn_{1.39}Co_{1.61}BO_5$  в температурном диапазоне 5–150 К.



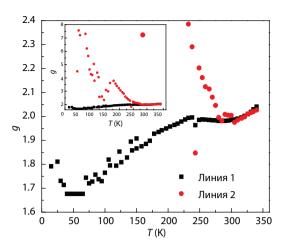
**Рис. 4.** Температурная зависимость спектров магнитного резонанса  $Mn_{1.30}Co_{1.61}BO_5$  в температурном диапазоне 108–340 К.

наблюдается промежуточное состояние локализации заряда. При локализации электрона в позиции 2, должно наблюдаться не только зарядовое упорядочение, но и структурный переход. На рис. 6 приведена температурная зависимость эффективных g-факторов 1 и 2 линий ЭПР в  $\rm Mn_{1.39}\rm Co_{1.61}\rm BO_5$ . Как видно из рис. 6, при температурах выше 250 К эффективный g-фактор первой линии ЭПР практически не зависит от температуры и имеет значение около 2.00. При понижении температуры эффективный g-фактор первой линии уменьшается до значения 1.55, а для второй линии растёт до значения 7.5 при  $T=60~\rm K$ . Мы предполагаем, что при 60 К происходит магнитное упорядочение спинов в двух лестницах 4-2-4 и 3-1-3.

Обычно для двухвалентного кобальта наблюдаемые значения эффективного g-фактора  $\mathrm{Co^{2^+}}$  значительно превышают 2 из-за присутствия орбитального вклада [8]. Так, для людвигита  $\mathrm{Co_{2.5}Ti_{0.5}BO_5}$  [9], и  $\mathrm{Co_{2.5}Sn_{0.5}BO_5}$  [10], пиробората  $\mathrm{Co_2B_2O_5}$  [11], котоита  $\mathrm{Co_3B_2O_6}$  [12] и  $\mathrm{Co_4B_6O_{13}}$  [13], которые содержат только ионы  $\mathrm{Co^{2^+}}$  как источник магнетизма, экспериментальные значения магнитных моментов  $\mu_{\mathrm{eff}}$  очень близки друг к другу и равны



**Рис. 5.** Температурная зависимость обратной ширины линии 1 ЭПР в людвигите  $Mn_{130}Co_{161}BO_5$ .



**Рис. 6.** Температурные зависимости эффективных g-факторов: 1-ой (квадраты) и 2-ой (круги) линий ЭПР в спектре порошка  $Mn_{1.39}Co_{1.61}BO_5$ .

4.9  $\mu B/Co^{2+}$ , что соответствует  $g(Co^{2+})\approx 2.5$ . В данной работе метод ЭПР позволил определить эффективный g-фактор для соединения  $Mn_{1.39}Co_{1.61}BO_5$ , который незначительно отличается от 2 и, следовательно, орбитальный вклад отсутствует. При температурах выше комнатной, эффективный g-фактор начинает повышаться и достигает значения 2.04 при  $T=340~\rm K$ .

#### Выводы

Методами рентгеноструктурного анализа и ЭПР было исследовано соединение  $\mathrm{Mn}_{1.39}\mathrm{Co}_{1.61}\mathrm{BO}_5$  типа людвигита. Было установлено, что данное соединение имеет несколько структурных и фазовых переходов, в частности магнитный при  $T=60~\mathrm{K}$ , локализация заряда происходит при  $T=209~\mathrm{K}$ . При температурах ниже комнатной g-фактор меньше 2, орбитальный вклад в магнетизм отсутствует.

#### Благодарности

Авторы выражают признательность Е.М. Мошкиной (г. Красноярск, Институт Физики) за предоставленные образцы.

#### Литература

- Kulbakov A.A., Sarkar R., Janson O., Dengre S., Weinhold T., Moshkina E.M., Portnichenko P.Y., Luetkens H., Yokaichiya F., Sukhanov A.S., Eremina R.M., Schlender Ph., Schneidewind A., Klauss H.-H., Inosov D.S.: Phys. Rev. B 103, 024447 (2021)
- Popov D.V., Gavrilova T.P., Gilmutdinov I.F., Cherosov M.A., Shustov V.A., Moshkina E.M., Bezmaternykh L.N., Eremina R.M.: J. Phys. Chem. Solids 148, 1096951–7 (2021)
- Heringer M.A.V., Mariano D.L., Freitas D.C., Baggio-Saitovitch E., Continentino M.A., Sanchez D.R.: Phys. Rev. Mat. 4, 064412 (2020)
- Lutterotti L.: Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B 268, 334–340 (2010)

- 6. http://maud.radiographema.eu
- 7. Joshi J.P., Bhat S.V.: J. Magn. Reson. 168, 284-287 (2004)
- Kazak N.V., Platunov M.S., Knyazev Yu.V., Molokeev M.S., Gorev M.V., Ovchinnikov S.G., Pchelkina Z.V., Gapontsev V.V., Streltsov S.V., Bartolomé J., Arauzo A., Yumashev V.V., Gavrilkin S.Yu., Wilhelm F., Rogalev A.: Phys. Rev. B 103, 094445 (2021)
- Freitas D.C., Guimarães R.B., Sanchez D.R., Fernandes J.C., Continentino M.A., Ellena J., Kitada A., Kageyama H., Matsuo A., Kindo K., Eslava G.G., Ghivelder L.: Phys. Rev. B 81, 024432 (2010)
- Medrano C.P.C., Freitas D.C., Sanchez D.R., Pinheiro C.B., Eslava G.G., Ghivelder L., Continentino M.A.: Phys. Rev. B 91, 054402 (2015)
- 11. Kawano T., Morito H., Yamane H.: Solid State Sci. 12, 1419 (2010).
- Kazak N.V., Platunov M.S., Ivanova N.B., Knyazev Yu.V., Bezmaternykh L.N., Eremin E.V., Vasil'ev A.D., Bayukov O.A., Ovchinnikov S.G., Velikanov D.A., Zubavichus Ya.V.: J. Exp. Theor. Phys. 117, 94 (2013)
- Hagiwara H., Sato H., Iwaki M., Narumi Y., Kindo K.: Phys. Rev. B 80, 014424 (2009)

### Широкополосная ЭПР-спектроскопия и релаксация ионов Tm3+ в кристалле PbGa2S4

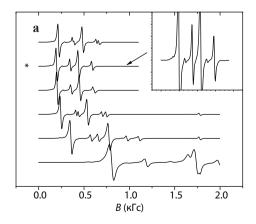
#### Г. С. Шакуров, Р. Б. Зарипов

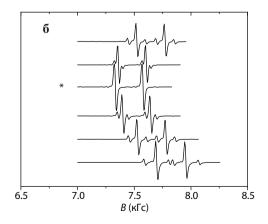
Лаборатория радиоспектроскопии диэлектриков, лаборатория спиновой физики и спиновой химии

Методом широкополосной ЭПР-спектроскопии исследован кристалл  $PbGa_2S_4$ : $Tm^{3+}$ . В диапазоне частот  $9.8-170~\Gamma\Gamma$ ц зарегистрированы линии ЭПР с разрешённой сверхтонкой структурой, принадлежащие иону  $Tm^{3+}$ . Из измерений угловых зависимостей спектров ЭПР следует, что тулий занимает две кристаллографические позиции с различной локальной симметрией. Наблюдаемые спектры обязаны резонансным переходам между подуровнями основного квазидублета иона  $Tm^{3+}$ . Измерены величины расщеплений в нулевом поле (6.93 и  $1.42~\Gamma\Gamma$ ц). Времена фазовой памяти ионов тулия измерялись методом спинового эха при различных значениях магнитного поля.

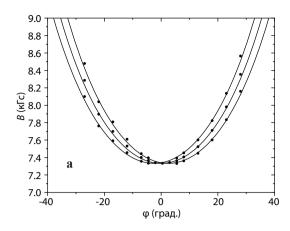
Кристаллы тиогаллатов свинца (PbGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) с примесями редких земель (РЗ) перспективны для использования в качестве активных сред лазеров в области окна прозрачности атмосферы. В частности, на кристалле  $PbGa_{2}S_{4}:Dy^{3+}$  создан лазер, работающий на длине волны 4.5 мкм. [1]. Структура этих ромбических (Fddd) кристаллов достаточно сложна. В элементарной ячейке содержится 32 формульные единицы. Предполагая, что при допировании редкоземельный ион замещает ион Pb<sup>2+</sup>, приходится принимать во внимание, что имеется три типа кристаллографически различных позиций свинца с разной локальной симметрией. Тип занимаемой позиции ранее устанавливался методом ЭПР. Были исследованы кристаллы с примесями  $Dy^{3+}$  и  $Ce^{3+}$  [2, 3]. Если ион Dy<sup>3+</sup> был обнаружен только в одной позиции, то ион Се<sup>3+</sup> входил в несколько разных кристаллографических позиций. На основании экспериментальных результатов авторы предположили, что диспрозий локализован в позиции свинца с симметрией С2, а ион церия внедряется во все типы кристаллографических позиций свинца, причём как с локальным, так и с удалённым компенсатором. Таким образом, в каждом конкретном случае определение локализации оптически активного иона требует отдельного исследования. Мы предприняли изучение кристалла  $PbGa_2S_4$ : $Tm^{3+}$  методом перестраиваемой высокочастотной ЭПР-спектроскопии. В ходе работы обнаружилось, что энергетический зазор между основным и первым возбуждённым состоянием иона тулия имеет малую (менее  $0.3~cm^{-1}$ ) величину. Системы уровней энергии с такими особенностями перспективны для создания элементов оптической памяти ( $\Lambda$ -схемы). Для проверки применимости кристалла  $PbGa_2S_4$ : $Tm^{3+}$  в приложениях квантовой оптики мы изучили также релаксационные характеристики иона тулия на ЭПР-спектрометре X-диапазона.

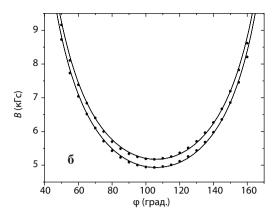
Кристалл PbGa $_2$ S $_4$ :Тm $^{3+}$  выращен методом Бриджмена в Кубанском государственном университете и имел следующий состав: PbGa $_2$ S $_4$ :Тm (1.4%), Na (1.4%). Измерения проводились на широкополосном высокочастотном (37–850 ГГц) ЭПР-спектрометре при температуре жидкого гелия в магнитных полях до 9 кГс, а также на спектрометре X-диапазона Elexsys E580 (Bruker).





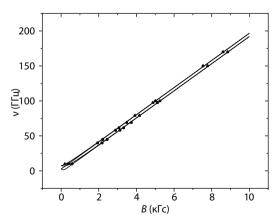
**Рис. 1.** Вид спектров ЭПР, полученных при вращении кристалла PbGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: $Tm^{3+}$  в плоскости (bc) с шагом 5°: а частота 9.8 ГГц, T=9 К. **6** частота 143.3 ГГц, T=4.2 К. Звездочка обозначает ориентацию  $\mathbf{B}\|c$ .





**Рис. 2.** Угловые зависимости спектров ЭПР в кристалле  $PbGa_2S_4$ : $Tm^{3+}$ . Точки – эксперимент, линии расчёт. **а** Вращение в плоскости (bc). Частота 143.3 ГГц. Представлена только одна компонента сверхтонкой структуры. **6** Вращение в плоскости (ac). Частота 97.5 ГГц.

На рис. 1 представлены спектры ЭПР, полученные на частотах 9.8 и 143.3 ГГц при вращении кристалла в плоскости (bc). Разрешённая сверхтонкая структура, состоящая из двух линий ( $^{169}$ Tm, I = 1/2), однозначно указывает на принадлежность спектров иону Tm<sup>3+</sup>. Из вида спектров следует, что в кристалле имеется два типа центров разной интенсивности. Более интенсивный кристалл не имел магнитно-неэквивалентных позиций. У второго центра магнитная кратность  $K_{\rm M}$  равна двум. Отношение интегральных интенсивностей двух центров составило ~4:1. Далее в тексте будем обозначать их как центры Р1 и Р2, соответственно. Угловые зависимости спектров ЭПР при вращении кристалла в плоскостях (bc)и (ас) показаны на рис. 2. Для наглядности на рис. 2а показана только одна сверхтонкая компонента для каждого магнитно-неэквивалентного спектра. Угол между z-осями магнитно-неэквивалентных центров в плоскости (bc)оказался равным ~5°. Все угловые зависимости хорошо описываются функцией ~1/cosp. Частотно-полевые зависимости спектров ЭПР для ориентации  $\mathbf{B} \parallel c$  представлены на рис. 3. Из этих зависимостей следует, что резонансные переходы имеют место между сверхтонкими подуровнями двух электронных синглетов, разделённых небольшим



**Рис. 3.** Частотно-полевая зависимость электронно-ядерных переходов иона  ${\rm Tm}^{3+}$  в кристалле  ${\rm PbGa_2S_4}$  ( ${\bf B}\|c$ ). Треугольники — центр P1, точки — центр P2. Линия — расчёт.

энергетическим зазором, называемым расщеплением в нулевом поле (РНП). Из рис. 1 следует, что величина РНП для центра Р1 больше, чем для центра Р2. Действительно, для  $\mathbf{B} \| c$  линии двух центров совпадают на частоте 143.3 ГГц практически в том же магнитном поле, где наблюдается экстремум центра Р1. Для X-диапазона линия центра Р1 находится в более слабом поле, что означает, что частотно полевая зависимость уже достигла нелинейного участка вблизи значения РНП.

Образование синглетов, между которыми наблюдались резонансные переходы, связано с расщеплением основного мультиплета  $^3$  Н $_6$  иона тулия в кристаллическом поле. Поскольку до 850 ГГц никаких других возбуждённых состояний иона тулия не было обнаружено, хорошим приближением является модель двухуровневой системы. Мы использовали эффективный спин-гамильтониан ( $S_{3\phi\phi}=1/2$ ) следующего вида [4]

$$\mathcal{H} = g\mu_{\rm B}B_zS_z + AS_zI_z + \Delta S_x$$
,

где первый член зеемановская энергия, второй — сверхтонкое взаимодействие и  $\Delta$  означает величину РНП. Измеренная частотно-полевая зависимость дала возможность определить величины констант. Подгоняя экспериментальные точки к аналитическому выражению

$$hv = (\Delta_2 + (g\mu_B B_z + Am)^2)^{1/2}$$
,

где  $(m=I_z)$ , мы получили g=13.88, A=4.68 ГГц,  $\Delta=6.93$  ГГц и g=13.89, A=4.68 ГГц,  $\Delta=1.42$  ГГц для центров Р1 и Р2, соответственно.

Сигналы спин-эха состояли из двух линий в магнитных полях 164 и 428 Гс. Происхождение двух линий связано со сверхтонкой структурой иона Тт<sup>3+</sup>. Каждая линия имела неразрешённую структуру из-за наличия центров Р1 и Р2 с близкими спектральными параметрами. Кроме того, небольшие сателлиты, показанные на вставке к рис. 1а могли принимать участие в формировании сигналов эха. Действительно, ширины линий ЭПР центров Р1 и Р2 были ~20 Гс, тогда как ширина эхо-детектированного

**Таблица 1.** Время фазовой памяти  $T_{\rm m}$  для различных положений образца в резонаторе и разных значений магнитного поля B.

Положение	В (Гс)	$T_{\mathrm{m}}$ (HC)	
Верх	164	151.4	
Центр	164	161.2	
Центр	428	83.6	

сигнала была более 100 Гс. Временные зависимости сигналов эха зависели от величины магнитного поля и от положения образца в резонаторе. Спад сигналов эха аппроксимировался моноэкспоненциальной функцией  $y=y_0+A\exp(-2\tau/T_{\rm m})$ . Величины параметров представлены в табл. 1.

В кристалле РьGа<sub>2</sub>S<sub>4</sub> есть три позиции свинца, которые в литературе обозначают как Pb1, Pb2, и Pb3. Отношение чисел позиций в решётке 1:1:2. Свинец окружён восемью атомами серы, образующими квадратную антипризму. Для Pb1 и Pb2, локальная симметрия D<sub>2</sub> и спектры ЭПР должны быть представлены одиночными линиями ЭПР (без учёта линий сверхтонкой структуры). Магнитнонеэквивалентные позиции есть для Pb3 ( $C_2$ ). В этом случае магнитная кратность равна двум. Из наших измерений следует, что центр Р1 это ион тулия в положении Рb1 или Pb2. Более точный вывод сделать не представляется возможным. Природа центра Р2 также не может быть установлена однозначно. С одной стороны, наличие магнитной кратности  $K_{\rm M}$  = 2 указывает на принадлежность позиции Pb3. Однако позиций Pb3 вдвое больше чем Pb1 и Pb2, а отношение интегральных интенсивностей P1:P2 = 4:1, то есть противоположное. Кроме того, кроме тулия в кристалл для компенсации заряда внедрён натрий. Если натрий находится вблизи центра Р1, то это исказит симметрию. Такое предположение оправдано, если учесть близость спектроскопических параметров центров Р1 и P2. Ранее при изучении кристалла PbGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> с примесью церия, было установлено существование несколько центров с близкими параметрами и это факт объяснялся наличием локальных компенсаторов, в качестве которых рассматривались катионные вакансии [3]. Отметим, что отклонение главной магнитной оси от направления с в плоскости (bc) было  $4^\circ$ . В нашем случае отклонение ~2.5°, что указывает на сходный механизм формирования магнитно-неэквивалентных центров.

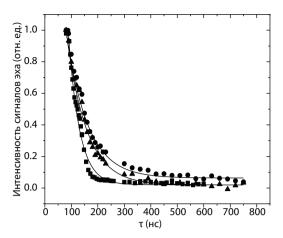


Рис. 4. Экспериментальные и смоделированные зависимости спада двухимпульсного эхо-сигнала при разных положениях образца в резонаторе и разных значениях магнитного поля. Точки соответствуют полю 164 Гс (центр резонатора), треугольники – полю 164 Гс (верх резонатора), квадраты – полю 428 Гс (центр).

Полученные величины фазовой памяти (табл. 1) для данной концентрации примеси слишком коротки, чтобы реализовать в кристалле  $\Lambda$ -схему. В то же время спектроскопия и релаксационные характеристики иона тулия в кристалле  $Y_2SiO_5$  [5] показывают, что при изменении концентрации примеси изменяется и время фазовой памяти. Следовательно, окончательный вывод относительно возможности использования кристалла в квантовой оптике можно будет сделать после измерений на образце с меньшей концентрацией примеси.

Работа выполнена совместно с В.В. Бадиковым и Д.В. Бадиковым (КубГУ, Краснодар).

#### Литература

- Basiev T.T., Doroshenko M.E., Osiko V.V., Badikov D.V.: Advanced Solid-State Photonics TuB10, 75–79 (2005)
- 2. Асатрян Г.Р., Бадиков В.В., Крамущенко Д.Д., Храмцов В.А.: ФТТ **54**. 1164–1167 (2012)
- 3. Асатрян Г.Р., Бадиков В.В., Крамущенко Д.Д., Храмцов В.А.: ФТТ **54**, 1931–1934 (2012)
- 4. Griffith J.S.: Phys. Rev. 132, 316-319 (1963)
- Суханов А.А., Тарасов В.Ф., Заварцев Ю.Д., Загуменный А.И., Кутовой С.А.: Письма в ЖЭТФ 108, 211–216 (2018)

# Электрические свойства композиционного материала на основе углеродных нанотрубок и эпоксидной смолы, отверждённого в электрическом поле

Р. Р. Гарипов, С. Г. Львов, С. М. Хантимеров, Д. А. Коновалов, Н. М. Сулейманов

Лаборатория физики углеродных наноструктур и композитных систем, лаборатория физического приборостроения

Экспериментально исследовано поведение электропроводности композитов, представляющих собой эпоксидную смолу, легированную функционализированными одностенными углеродными нанотрубками, при отверждении в условиях постоянных и переменных электрических полей. Установлено, что при отверждении композиционного материала (КМ) в электрическом поле происходит увеличение электропроводности образцов по сравнению с образцами, полученными без воздействия электрических полей. При отверждении образцов КМ в постоянном электрическом поле при определённых значениях напряжённости поля наблюдается скачкообразное изменение величины электрической проводимости. Установлено, что эффективность внешних постоянного и переменного электрических полей повышается с уменьшением концентрации углеродных нанотрубок. Переменное электрическое поле является предпочтительным с точки зрения формирования электропроводящей перколяционной структуры в материале.

#### Введение

Композиционные материалы (КМ) на основе полимерных сред, легированных микро- и нано-объектами, являются объектами интенсивного изучения фундаментальной и прикладной науки [1]. При введении в диэлектрическую полимерную матрицу электропроводящих частиц при определённой концентрации добавки образуются электропроводящие каналы, по которым возможен транспорт носителей заряда [2]. Механизм переноса носителей заряда при перколяционной проводимости будет определяться расстоянием между проводящими частицами и в некоторой степени свойствами самих частиц и их геометрией. При этом важным параметром является величина порога перколяции, которая определяется концентрацией проводящих частиц в диэлектрической среде, при которой происходит скачкообразное повышение электропроводности, т.е. формируется бесконечный проводящий кластер. В случае традиционно применяемых в качестве проводящей добавки углеродной сажи, мелкодисперсного графита и частиц металла, имеющих форму, близкую к сферической, и аспектное соотношение  $l/d \sim 1:1$  (l – характерная длина частицы, d – её диаметр), величина порога перколяции определяется на уровне не менее нескольких процентов. В этом плане проводящие частицы, представляющие собой вытянутые цилиндрические структуры, являются более перспективными, так как могут образовывать перколяционные каналы при меньших весовых концентрациях. К таким добавкам относятся металлические нанопроволоки, которые обладают высокой электропроводностью и являются дорогими в производстве, углеродные нановолокна и углеродные нанотрубки (УНТ) (l/d > 1000:1). УНТ превосходят углеродные нановолокна по своим физико-механическим и электрофизическим свойствам и производятся в настоящее время в промышленном масштабе [3]. Ключевыми проблемами для применения УНТ в качестве электропроводящей добавки являются равномерное распределение наночастиц в полимерной матрице и их деагломерация. Это достигается путём функционализации поверхности УНТ, т.е. прикрепления к поверхности УНТ функциональных групп, которые снижают поверхностную энергию углеродных нанотрубок и улучшают их взаимодействие с полимерной матрицей [4]. При этом в процессе функционализации может происходить нарушение структуры УНТ, что может негативно сказаться на их свойствах и свойствах КМ на их основе. Ранее [5] нами было показано, что функционализация углеродных нанотрубок различными составами приводит в одних случаях к улучшению электропроводности КМ по сравнению с КМ на основе необработанных УНТ, а в других - к ухудшению.

КМ на основе полимеров и равномерно распределённых углеродных нанотрубок характеризуются изотропной проводимостью. Однако изучение такой системы усложняется хаотичной ориентацией УНТ в полимерной матрице и многообразием форм контакта частиц (параллельное, перпендикулярное, под некоторым углом и последовательное (в одной плоскости) расположение частиц), что даёт различные контактные сопротивления и затеняет однозначное установление механизма проводимости. Кроме того, в некоторых практических случаях вместо материала с однородной проводимостью может потребоваться материал, имеющий оси высокой и низкой проводимости. Для получения таких КМ требуется сегрегация углеродных нанотрубок в определённой области полимерной матрицы и их выстраивание в заданном направлении. Такой подход может позволить значительно снизить порог перколяции и повысить электропроводность в нужном направлении при заданной концентрации УНТ. Одним из способов



Рис. 1. Модель ячейки для отверждения образцов КМ в электрическом поле

направленной сегрегации УНТ в полимерной диэлектрической матрице является применение электрического поля в процессе формирования КМ.

Данная работа посвящена исследованию электрической проводимости КМ – эпоксидной смолы, легированной функционализированными одностенными углеродными нанотрубками с концентрацией ниже 0.1 вес.%, отверждённой в электрическом поле.

#### Материалы и методы

В работе использовались одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) марки TUBALL [6].

Способ функционализации ОУНТ и получение КМ на основе функционализированных ОУНТ и эпоксидной смолы ЭД-20 описаны в предыдущей работе [5]. Полученную композицию ОУНТ-эпоксидная смола с отвердителем ТЕТА (триэтилентетрамин) в соотношении 10:1 дегазировали и заливали в измерительную ячейку

(рис. 1), которая обеспечивала толщину образца 3 мм и содержала электрические контакты в виде медных пластин. Это обеспечивало площадь контакта 1 см<sup>2</sup>.

Исследование электропроводящих свойств КМ, а также динамики электропроводности при отверждении в электрическом поле проводилось при постоянном (DC) и переменном (АС) токе. Лабораторные блоки питания Master HY30001E и Б5-50 использовались для ориентации ОУНТ в полимерной матрице при постоянном поле и одновременно в качестве источника питания для измерения проводимости. Для исследования образцов КМ в переменном поле использовался генератор сигналов Г3-112, который был дополнен лабораторным повышающим трансформатором для усиления амплитуды напряжения с максимальным синусоидальным выходом 100 В в диапазоне 50-200 кГц. Время измерения было ограничено 1 часом (3600 с). Для измерения тока и напряжения ячейки использовались высокоточные цифровые мультиметры UniTrend Group (UNI-T) UT803 и Mastech MS8050. Для каждого случая делалась серия из 10 образцов и данные измерений усреднялись.

Дополнительно для характеризации отверждённого образца использовалась просвечивающая оптическая микроскопия. Использовался оптический микроскоп Биолам Р-17, оснащённый цифровой камерой YW 500 5 MPx и программным обеспечением S-EYE.

#### Результаты и обсуждение

На рис. 2 показаны микрофотографии образцов, отверждённых в различных условиях. Рисунки 26 и в для образцов, отверждённых в электрическом поле, демонстрирует наличие преимущественной ориентации в углеродных волокон в направлении внешнего поля.

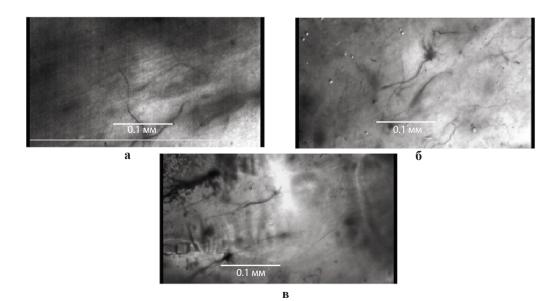
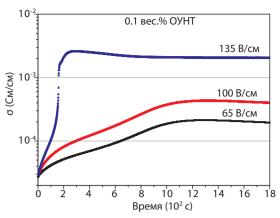


Рис. 2. Микрофотографии образцов, отверждённых без воздействия электрического поля (а), в DC-поле 235 В/см (б) и АС-поле 10 кГц 154 В/см (в).

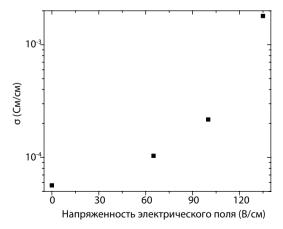


**Рис. 3.** Динамика электропроводности в ходе отверждения КМ в поле DC с концентрацией OУНТ  $0.1~{\rm Bec.\%}$ 

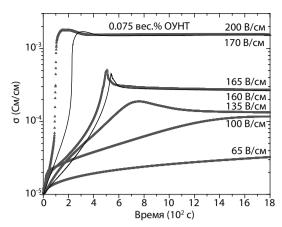
Для исследования динамики электропроводности КМ в процессе отверждения при протекании постоянного электрического тока фиксировались изменения амплитуды тока и напряжения во времени. На рис. 3 представлены результаты измерений для образцов с концентрацией 0.1 вес.%.

Из рисунка видно, что временная зависимость электропроводности имеет два различных участка. Вначале отверждения наблюдается рост электропроводности до некоторой величины. Далее происходит снижение электропроводности, что наиболее явно наблюдается в образце в поле 135 В/см. На рис. 4 представлены результирующие значения электропроводности КМ после отверждения.

Из рисунка видно, что по мере увеличения напряжённости электрического поля величина электропроводности отверждённого образца возрастает и наибольшее значение соответствует полю 135 В/см. Однако следует иметь в виду, что при данной напряжённости электрического поля величина тока в процессе отверждения возрастает до 100 мА (диапазон около 200 с на рис. 3), что является заранее установленной верхней границей тока, поэтому источник в этот момент переходит в режим "стабилизация тока",



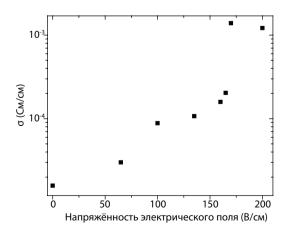
**Рис. 4.** Электропроводность образцов композиционного материала с концентрацией ОУНТ 0.1 вес.% после отверждения при разных напряжённостях поля DC.



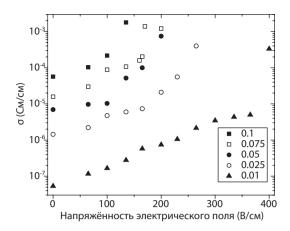
**Рис. 5.** Динамика электропроводности в ходе отверждения КМ в поле DC с концентрацией ОУНТ 0.075 вес.%.

а величина напряжения начинает уменьшаться. Кроме того, превышение данной величины тока приводит к значительному росту температуры образца, деструкции полимера и мгновенному отверждению некоторой его части. Более интересными являются динамические характеристики электропроводности, представленные на рис. 5. В образце 0.075 вес.% за счёт меньшей концентрации ОУНТ исходная электропроводность ниже, что позволяет прикладывать более высокие электрические поля к образцу.

На данной зависимости проглядывается несколько особенностей. Во-первых, наблюдается временной сдвиг максимума электропроводности, т.е. по мере увеличения напряжения максимум электропроводности достигается быстрее. Во-вторых, пики максимума при напряжённостях поля 160 и 165 В/см (токи, протекающие через образец порядка 22 и 26 мА соответственно) являются достаточно узкими. Мы предполагаем, что такое поведение электропроводности связано с ростом температуры смеси в процессе отверждения, что ведёт к активизации двух конкурирующих процессов: снижению вязкости полимерной матрицы, что способствует формированию



**Рис. 6.** Электропроводность образцов с концентрацией ОУНТ 0.075 вес.% после отверждения при разных напряжённостях поля DC.

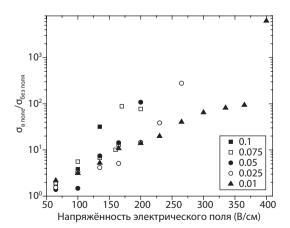


**Рис. 7.** Зависимости электропроводности КМ после отверждения от величины приложенного в ходе отверждения постоянного напряжения для образцов с различной концентрацией ОУНТ.

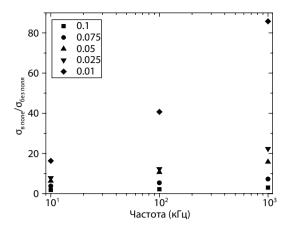
проводящих перколяционных каналов благодаря росту подвижности частиц наполнителя и, одновременно, к ускорению процессов полимеризации матрицы, затрудняющим переориентацию ОУНТ.

Третья особенность явно выделяется на рис. 6. Стоит обратить внимание на изменение монотонного роста проводимости с ростом напряжённости прилагаемого поля. Видно, что после отверждения в электрическом поле с напряжённостью 200 В/см электропроводность КМ ниже, чем у образца, отверждённого в поле 170 В/см. Учитывая литературные данные о механизмах выстраивания перколяционной структуры при воздействии постоянного электрического поля [7], можно предположить, что при напряжённости более 170 В/см эффект, обусловленный полимеризацией матрицы, начинает преобладать над эффектом, стимулирующим агломерирование углеродных нанотрубок в перколяционный канал.

На рис. 7 представлены данные по электропроводности образцов КМ с различной концентрацией, отверждённых как в электрическом поле, так и без поля. Из рисунка



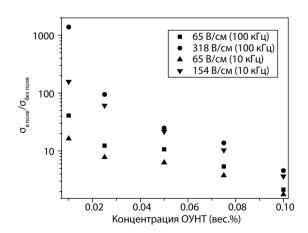
**Рис 8.** Зависимость  $\sigma_{\text{exposed}}/\sigma$  от концентрации ОУНТ образцов, отверждённых при различных значениях приложенного постоянного напряжения.



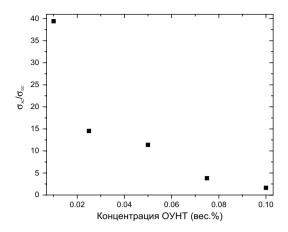
**Рис. 9.** Поведение отношения электропроводности образцов с различными концентрациями ОУНТ, отверждённых в АС полях трёх частот, к электропроводности образцов, полученных без поля  $\sigma_{\text{exposed}}/\sigma_{\text{prist}}$ .

видно, что по мере повышения величины электрического поля эффект повышения электропроводности усиливается. При этом следует иметь в виду, что верхняя границы напряжений соответствует деструкции полимера. На рис. 8 представлены значения электропроводности образцов КМ, отверждённых в поле, относительно образца, отверждённого без поля. Заметно, что наибольший эффект улучшения электропроводности при отверждении в поле наблюдается в образцах с наименьшей концентрацией проводящих частиц.

Отверждение образцов КМ с различной концентрацией ОУНТ в переменном электрическом поле осуществлялось при частотах 10, 100 кГц и 1 МГц. На рис. 9 представлены значения электропроводности образцов КМ с различной концентрацией после отверждения относительно образцов, отверждённых без электрического поля. Из данного графика видно, что эффективность АС-поля для получения КМ с сегрегированным наполнителем определяется концентрацией наполнителя (чем ниже концентрация, тем выше эффективность).



**Рис. 10.** Зависимость  $\sigma_{\text{ехроsed}}/\sigma_{\text{prist}}$  от концентрации ОУНТ образцов, отверждённых при различных значениях приложенного переменного напряжения.



**Рис. 11.** Отношение электропроводности образцов с различными концентрациями ОУНТ, отверждённых в поле 1 МГц ( $\sigma_{AC}$ ), к значению  $\sigma_{DC}$  для DC-отверждения при напряжённости электрического поля 65 В/см.

На рис. 10 значения электропроводности образцов КМ с различной концентрацией после отверждения в полях с частотами 10 и 100 кГц и разных напряжениях относительно образцов, отверждённых без электрического поля. Из рисунка видно, что, как и в случае с постоянным электрическим полем, повышение напряжения увеличивает эффективность воздействия АС-поля.

Если сравнить значения электропроводности образцов КМ, отверждённых при одинаковом напряжении в постоянном электрическом поле и переменном с частотой 1 МГц (рис. 11), то можно заметить, что АС-электрическое поле по сравнению с DC-полем является более эффективным средством выстраивания в диэлектрической среде перколяционных каналов, очевидно, за счёт лучшего перераспределения и переориентации углеродных нанотрубок.

### Заключение

В данной работе было изучены концентрационные зависимости электропроводности КМ на основе эпоксидной

смолы ЭД-20 и функционализированных углеродных нанотрубок, а также влияние на электропроводность постоянного и переменного электрических полей, приложенных в процессе отверждения КМ. Были исследованы динамические характеристики электропроводности при приложении постоянного электрического поля в процессе отверждения. Было установлено, что при увеличении напряжения внешнего электрического поля происходит улучшение электропроводящих свойств КМ. Однако при превышении некоторой пороговой величины напряжения происходит разрушение полимерной матрицы из-за большой величины протекающего тока и, соответственно, высокого тепловыделения. Было показано, что эффективность внешнего постоянного и переменного электрического поля возрастает по мере уменьшения концентрации углеродных нанотрубок. Было показано, что переменное электрическое поле более эффективно при создании перколяционной структуры в материале.

Исследование влияния внешнего электрического поля без протекания тока должно позволить более детально изучить влияние различных механизмов на процесс формирования проводящих перколяционных каналов в полимерной матрице КМ.

#### Литература

- Paramjit S.: In Conducting Polymer Hybrids; Kumar V., Kalia S., Swart H., Eds.: Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2016. PP. 305–336.
- Song J.H., Min S.H., Kim S.G., Cho Y., Ahn S.H.: Int. J. Precis. Eng. Manuf-Green. Technol. 9, 323–347 (2022)
- 3. Filik H., Avan A.A.: Arab. J. Chem. 13, 7, 6092-6105 (2020)
- Kwiatkowska M., Pełech R., Jędrzejewska A., Moszyński D., Pełech I.: Polymers 12, 308 (2020)
- Garipov R.R., Khantimerov S.M., L'vov S.G., Shustov V.A., Kurbatova N.V., Suleimanov N.M.: Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct. 29, 251–257 (2021)
- 6. Официальный сайт компании OCSiAl: [Сайт] URL:http://www.tuball-com/ru/about-tuball
- Pozdnyakov A.O., Brzhezinskaya M.M., Vinogradov A.S., Friedrich K.: Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct. 16, 471–474 (2008)

### Коррекция турбулентности атмосферного канала связи на длинах волн видимого диапазона на основе биморфного зеркала

Д. А. Турайханов, А. В. Шкаликов

Лаборатория нелинейной оптики

В работе представлены практические результаты исследования по формированию турбулентности посредством устройства, локально меняющего показатели преломления с помощью вихревых воздушных потоков и температуры, а также коррекции волнового фронта пучка на основе управляемых гибких зеркал биморфного типа. Разработаны принципиальная схема и экспериментальный макет установки с применением зеркала КВФ-25-25, электронного блока управления ЭСУ-25-300 и датчика Шака-Гартмана ДВФ-25, которые позволяют независимо воспроизводить 16 отдельных полиномов Цернике. Измерены значения аберраций волнового фронта и их среднеквадратичные значения, изучены методы формирования турбулентности. Анализ результатов показал, что диапазон корректировки степени турбулентности ограничен и характеризуется динамическими возможностями гибкого зеркала.

#### Ввеление

Впервые адаптивная оптика как отрасль науки начала развитие в 1953 г. Х. Бэбкоком [1] с работ по решению астрономической задачи для устранения влияния аберраций волнового фронта на разрешение изображения. В ходе развития элементной базы адаптивной оптики резко возросло использование адаптивных оптических систем (АОС) [2-5]. В настоящее время основными направлениями применения деформируемых зеркал в качестве исполнительных устройств являются следующие приложения: мощные лазерные системы [6, 7], биовизуализация [8, 9], оптическая связь в свободном пространстве [10, 11]. Любая АОС включает в себя три основных элемента: блок управления, датчик волнового фронта и корректор волнового фронта (в основном представлены деформируемые зеркала). Схема традиционной АОС представлена на рис. 1.

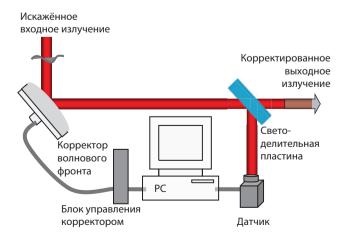


Рис. 1. Принципиальная схема адаптивной оптической системы.

Принцип работы адаптивной оптической системы основан на воспроизведении поверхностью зеркала фазового распределения, сопряжённого к корректируемому волновому фронту. Управление поверхностью биморфного зеркала осуществляется путём подачи напряжений на электроды. Во время работы системы датчик измеряет текущий волновой фронт. Любое искажение волнового фронта, представленное в виде вектора смещений пятен, может быть разложено в ряд по функциям отклика, а коэффициентами разложения и будут напряжения, которые необходимо приложить к электродам зеркала, но с обратным знаком. Основным элементом адаптивной оптической системы является корректор волнового фронта – зеркало, имеющее отражающую поверхность с деформируемым профилем. Гибкие зеркала – наиболее удобный инструмент как для контроля и формирования волнового фронта, так и для коррекции оптических аберраций.

#### Элементы систем адаптивной оптики

Обычно биморфное зеркало состоит из сравнительно толстого стекла, кремниевой подложки, прочно приклеенной к плоскому тонкому приводному диску из пьезоэлектрической керамики, рис. 2. Подача электрического сигнала на электроды, расположенные на пьезокерамической пластине, вызывает натяжение пьезодиска за счёт обратного пьезоэлектрического эффекта. Пьезодиск расширяется (или сжимается, в зависимости от полярности приложенного напряжения) в радиальном направлении. Приклеенная подложка препятствует расширению, что приводит к искривлению отражающей поверхности. Для воспроизведения различных видов аберраций с помощью такого корректора обычно используется внутренний электрод для компенсации аберрации расфокусировки, а внешний электрод разделён на несколько управляющих

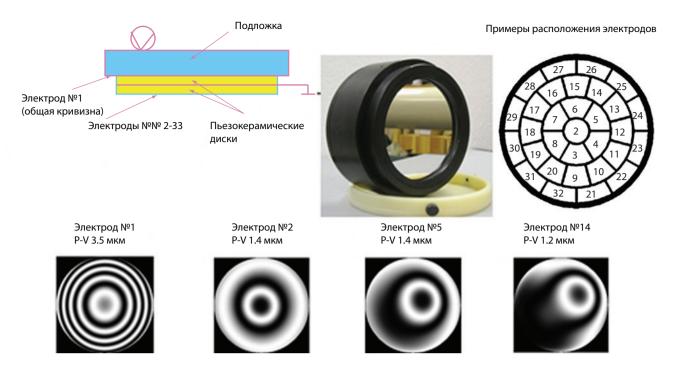


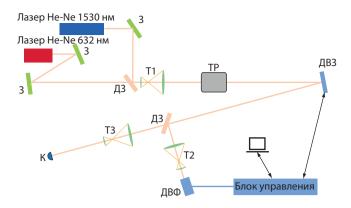
Рис. 2. Биморфное деформируемое зеркало, и типичные функции отклика

электродов, которые имеют форму части сектора. При подаче напряжения на какой-либо электрод вызывается локальный изгиб, который называется функцией отклика. Остальная апертура поверхности также деформируется в соответствии с граничными условиями. Это свойство модальных корректоров волнового фронта, к которым относится биморфное зеркало [12].

Преимущество использования устройств такого рода заключается в отсутствии хроматизма и возможности использования зеркальных покрытий с очень высоким коэффициентом отражения и минимальным поглощением, что играет большое значение для дальнейшего использования в квантовой оптике. Первая пьезокерамическая пластина со сплошными электродами служит для изменения кривизны поверхности КВФ (воспроизводит дефокусировку). На внешней поверхности второй пьезокерамической пластины нанесена сетка управляющих электродов в виде частей сектора. Управляющие электроды служат для воспроизведения или коррекции различных аберраций волнового фронта низкого порядка. Каждый электрод корректора имеет свою функцию отклика, представляющую собой изменение профиля поверхности корректора в ответ на воздействие единичного электрического напряжения на данный электрод при неизменных напряжениях на остальных электродах. Для измерения волнового фронта сформированной аберрации использовался датчик Шака-Гартмана [13]. Достоинства такого датчика заключаются в способности измерять большой диапазон наклонов волнового фронта, малой чувствительности к механическим вибрациям и возможностью работы на разных длинах волн, в том числе неколлимированных и с излучением различной мощности и длительности. Такой датчик не

требует особых параметров исследуемого излучения когерентности или ширины спектрального диапазона и т. п. Кроме того, он достаточно универсален и компактен, благодаря чему может применяться в подавляющем большинстве задач.

Традиционно гибкие зеркала используются в системах адаптивной оптики и предназначены для коррекции искажений волнового фронта (ВФ) различной природы, как, например, аберраций ВФ, прошедшего зону турбулентности [15] в таких областях, как астрономические исследования, при зондировании Земли или передаче сигнала на расстояние. Данная задача реализуется приближением формы зеркала к форме, противоположной фазовому распределению аберрации, при этом происходит компенсация искажения излучения, приходящего в систему. Биморфные деформируемые зеркала являются одними из наиболее широко используемых корректоров волнового фронта. Одним из новых применений адаптивных зеркал является их использование для повышения эффективности заведения оптического излучения в волокно из атмосферного канала связи. Чтобы получить практически применимую квантовую связь, эффективность коллимации в волокно должна составлять более 80%. Такие значения достижимы только при условии, что качество сфокусированного лазерного луча сравнимо с дифракционным. Однако даже не учитывая влияние турбулентности, поскольку существует несколько источников аберраций, т.е. большое количество (>10) оптических элементов с качеством  $\lambda/10$  в квантовых оптических каналах, аберрации волнового фронта могут в сумме достигать величин, сравнимых с длиной волны, что существенно снижает качество фокусировки лазерного

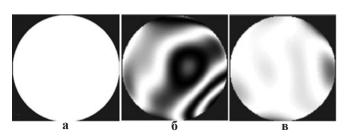


**Рис. 3.** Установка по исследованию восстановления волнового фронта прошедшего через турбулентную атмосферу (3 – зеркало, Д3 – дихро-ичное зеркало, Т1, Т2, Т3 – телескопы, TP – турбулятор,  $ДB\Phi$  – датчик волнового фронта, ДБ3 – биморфное зеркало, K – камера).

луча и связи по волокну [14]. Таким образом, проблема управления волновым фронтом в атмосферном канале является отлельной важной залачей.

#### Результаты и обсуждение

В ходе разработки и испытания устройства по созданию локальной турбулентности (турбулятора) с помощью биморфного зеркала, позволяющего корректировать волновой фронт на основе данных датчика волнового фронта Шака-Гартмана, были протестированы методы влияния на степень турбулентности и возможности её контроля. В основе турбулятора лежит два метода по созданию турбулентной атмосферы: нагрев и продувание воздуха под давлением через маленькие дюзы. В нашем случае нагрев производился до температур 70, 120 и 220°C. а воздух продувался через дюзы под давлением 6 атм. Блок-схема экспериментальной установки представлена на рис. 3. Расширенный пучок света попадал на бифорфное зеркало, после отражения делился на два канала, в одном из каналов стоял датчик ВФ, в другом камера. Следует отметить, что использованные телескопы расширяли пучки до максимального размера 25 мм, соответствующего диаметру биморфного зеркала, чтобы задействовать все управляющие электроды. На рис. 4



**Рис. 4. а** Идеальный пучок с плоским волновым фронтом P-V = 0.024 мкм, RBS = 0.005 мкм; **6** пучок, прошедший через турбулентую атмосферу P-V = 1.017 мкм, RMS = 0.17 мкм; **в** восстановленный волновой фронт с помощью биморфного зеркала P-V = 0.285 мкм, RMS = 0.045 мкм.

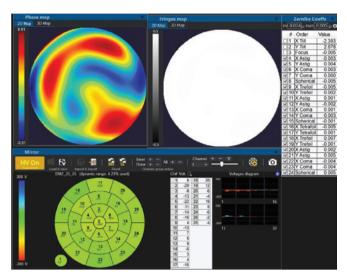


Рис. 5. Корректированная поверхность при диаметре КВФ 25 мм.

представлены типичные картины волновых фронтов: изначального плоского волнового фронта, волнового фронта, прошедшего через турбулентную атмосферу и восстановленного пучка со значениями получаемых аберраций и их средне-квадратичного отклонения. Амплитуда получаемых аберраций пучка показывает отклонение измеряемого пучка к идеальному, описывается параметром Peak-to-Valley (P-V) и измеряется в мкм. Как видно из рисунка, коррекция волнового фронта с помощью замкнутой адаптивной оптической системы позволила значительно скорректировать плоскость волнового фронта до приемлемых значений.

Изначально в отсутствии турбулентности были измерены P-V- амплитуда аберраций волнового фронта и RMS- среднеквадратичное отклонение (рис. 5): P-V=0.024 мкм, RMS=0.005 мкм. Турбулентность, созданная с помощью матрицы дюз без использования нагрева, меньше всего возмущает лазерный пучок, измеренные значения аберраций составили P-V=0.087 мкм, RMS=0.037 мкм. В условиях создания возмущения с помощью печки с температурой около  $220^{\circ}$ C, располагающейся непосредственно под пучком, измеренные аберрации достигают следующих значений P-V=0.847 мкм, RMS=0.172 мкм. Таким образом, влияние на турбулентность у нагревателя значительно больше.

Далее, дискретно меняя температуру, провели измерения получаемых аберраций. Результаты измерений представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Результаты измерения аберраций волнового фронта при различных температурах области турбулентности.

Температура печки (°C)	P-V (мкм)	RMS (MKM)	
70	0.387	0.087	
120	0.624	0.125	
220	0.875	0.181	

Таким образом, собранная установка позволила охарактеризовать создаваемые турбулятором аберрации волнового фронта при различных температурах. Кроме того, данная установка позволяет измерять статические искажения, вносимые в волновой фронт пучка различными оптическими элементами, например, линзами, кристаллами, измерять качество поверхности зеркал или плёнок.

Работа поддержана проектом РФФИ № 18-29-20091.

#### Литература

- 1. Babcock H.W.: Astronomical Society of the Pacific 65, 89-98 (1953)
- 2. Lu Y., Bifano T., Ünlü S., Goldberg B.: Optics Express 21, 28189-28197
- 3. Alaluf D., Bastaits R., Wang K., Horodinca M., Martic G., Mokrani B., Preumont A.: Applied Optics 57, 3629-3638 (2018)
- 4. Goto T., Nakamori H., Kimura T., Sano Y., Kohmura Y., Tamasaku K., Yabashi M., Ishikawa T., Yamauchi K., Matsuyama S.: Rev. Sci. Instrum. 86, 0431022015
- 5. Radzewicz C., Wasylczyk P., Wasilewski W., Krasiński J.S.: Optics Letters 29, 177-179 (2004)

- 6. Lück H., Müller K.-O., Aufmuth P., Danzmann K.: Optics Communications 175, 275-287 (2000)
- 7. Zhu Z., Li Y., Chen J., Ma J., Chu J.: Optics Express 25, 29916–29926 (2017)
- 8. Fernández E.J., Vabre L., Hermann B., Unterhuber A., Považay B., Drexler W. Optics Express 14, 8900-89176 (2006)
- 9. Booth M.J.: Phil. Trans. Royal Soc. A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 365, 2829-2843 (2007)
- 10. Copeland M., Bennet F., Rigaut F., Korkiakoski V., d'Orgeville C., Smith C.: Proc. SPIE 10703, 1070333 (2018)
- 11. Mauch S., Reger J.: Real-Time Adaptive Optic System Using FPGAs. Field-Programmable Gate Array. IntechOpen 2017.
- 12. Samarkin V., Alexandrov A., Borsoni G., Jitsuno T., Romanov P., Rukosuev A., Kudryashov A.: High Power Laser Science and Engineering 4. 1-7 (2016)
- 13. Rukosuev A.L., Samarkin V.V.: Closed-Loop Adaptive Optical System with Bimorph Mirror and ShackHartmann Wavefront Sensor - Advantages and Limitations. 2nd Int. Conf. on Advanced Optoelectronics and Lasers. Proc. of CAOL 2005. Vol. 1. Yalta, Crimea, Ukraine. P. 118
- 14. Wagner R.E., Tomlinson W.J.: Appl. Opt. 21, 2671-2688 (1982)
- 15. Корябин А. В., Шмальгаузен В. И. Управляемые оптические системы, С. 272. М.: Наука, 1988.

# Мобильный спектрометр комбинационного рассеяния для измерения геохимических маркеров на нефтяных месторождениях

М. Ф. Галяутдинов, К. И. Герасимов, Н. В. Курбатова, А. С. Сергеев

Лаборатория квантовой оптики и информатики, лаборатория радиоспектроскопии диэлектриков, лаборатория быстропротекающих молекулярных процессов, лаборатория моделирования физико-механических процессов и систем

Создана оригинальная мобильная установка для проведения устьевых замеров относительного соотношения концентрации изомеров сопутствующего газа, в частности бутана/изобутана, в составе добываемой из скважин продукции оптическим методом с помощью спектров комбинационного рассеяния. Достигнута чувствительность установки ~1% при определении концентрации бутана и изобутана в пробе попутного газа из скважины. Установка способна работать как в лабораторных, так и в полевых условиях, на борту автомобиля.

#### Введение

Традиционно для определения состава попутного газа и концентрации изомеров применяются газовые хроматографы, однако современные исследования [1] показывают, что многообещающим является применение газоанализаторов, основанных на спектроскопии комбинационного рассеяния света. Преимуществом таких анализаторов является высокая скорость измерений, отсутствие расходных материалов, возможность одновременного контроля составляющих попутного газа, концентрация которых превышает порог чувствительности аппаратуры, по интенсивности характерных линий в спектре комбинационного рассеяния. Целью данной работы была разработка и создание оригинальной мобильной установки (мобильного спектрометра комбинационного рассеяния) для проведения устьевых замеров относительного соотношения концентрации изомеров сопутствующего газа, в частности бутана/изобутана, в составе добываемой из скважин продукции.



Рис. 1. Внешний вид МУ ГМ-1.

### Состав мобильного спектрометра комбинационного рассеяния

Была разработана оптическая схема и собран автоматизированный спектрометр комбинационного рассеяния, позволяющий определять отношение концентраций изомеров бутан/изобутан в пробе попутного газа из добывающей нефтяной скважины. В конечном варианте спектрометр получил название "Мобильная Установка по замеру Геохимических Маркеров" (МУ ГМ-1). Разработанная установка способна работать как в лабораторных, так и в полевых условиях, на борту автомобиля. Внешний вид МУ ГМ-1 представлен на рис. 1.

Состав МУ ГМ-1 представлен на рис. 2. Оптическая система МУ ГМ-1 и кювета (№ 6–15 на рис. 2) закры-

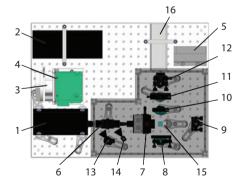


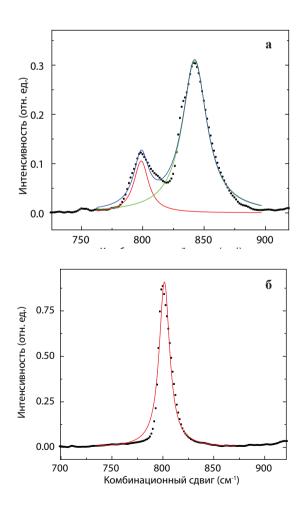
Рис. 2. Состав МУ ГМ-1: 1 — источник возбуждающего излучения твёрдотельный DPSS-лазер KLM-532/h-2000, максимальная мощность 2012 мВт, длина волны излучения λ=532 нм; 2 — блок питания лазера; 3 — насос перистальтический Shenchen OEM-В19 для предварительной продувки проходной кюветы с целью удаления предыдущей пробы и закачки исследуемой пробы; 4 — управляющая плата перистальтического насоса; 5 — блок питания перистальтического насоса; 6, 7, 9 — оптическая система фокусировки возбуждающего излучения; 8, 10, 11, 12 — оптическая проектирующая система; 13, 14 — светоулювители для уменьшения вклада релеевского рассеяния в измеряемый сигнал; 15 — проходная кварцевая кювета для исследуемого образца; 16 — малогабаритный рамановский спектрометр StellarNet Raman-HR-TEC-532.

ты светонепроницаемым кожухом (на рис. 2 указан как полупрозрачный экран) для уменьшения посторонней засветки. Оптическая установка помещена в защитный металлический пыле- и светонепроницаемый корпус, снабженный удобными ручками для переноски (рис. 1), что обеспечивает его мобильность и сохранность при работе в полевых условиях. На лицевой панели корпуса располагаются ручки управления лазерным источником света и перистальтическим насосом, трубки для забора пробы.

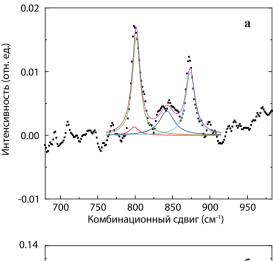
Также в состав установки входят система управления, записи и хранения данных на базе персонального компьютера HP Laptop 15s-fq1076ur (FHD/IPS) i5 1035G1/8192/SSD 256/ Intel UHD/ Win10, преобразователь постоянного тока в переменный =12 B/~220 B "mobil SPS-300USB".

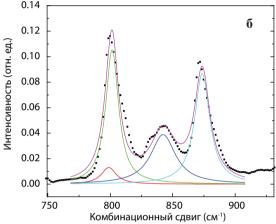
#### Эксперимент

Для достижения заданной цели (проведения устьевых замеров относительного соотношения концентрации изомеров сопутствующего газа, в частности бутана/изобутана, в составе добываемой из скважин продукции оптическим



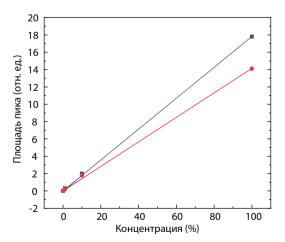
**Рис. 3.** Спектры комбинационного рассеяния чистых газов: **a** 100% бутана, **б** 100% изобутана. Линии – аппроксимация пиков лоренцианами.





**Рис. 4.** Спектры комбинационного рассеяния поверочных смесей гелия, бутана и изобутана а 1%, **6** 10% при давлении  $\sim$ 1 атм, T = 300 K, мощности возбуждающего излучения 2000 мВт. Линии — аппроксимация пиков лоренцианами, включая суммарный.

методом, с помощью спектров комбинационного рассеяния) были выполнены следующие измерения: Сначала регистрировались спектры комбинационного рассеяния 100% бутана и 100% изобутана (рис. 3) и по-



**Рис. 5.** Зависимость концентрации изобутана (■) и бутана (●) в пробах попутного газа от интенсивности соответствующих характерных линий в спектре комбинационного рассеяния.

верочных смесей гелия с известным содержанием этих изомеров – 1% и 10% (рис. 4). Приведён ограниченный участок спектра, содержащий хорошо разделённые характерные линии этих газов: бутана 799 и 842 см-1 и изобутана 801 см<sup>-1</sup>. Характерные линии бутана 799 и  $842~{\rm cm}^{-1}$  и изобутана  $801~{\rm cm}^{-1}$ , для 100% газа имеют площади лоренцевских контуров 2.4, 11.7 и 17.8 при условии нормировки спектров на время измерения. В 1% смеси площади линий бутана и изобутана составляют 0.17 и 0.3, соответственно. Отношения этих значений к значениям 100%-го газа составляют: для бутана:  $0.17/14.1 \approx 0.012$  (1.2%), для изобутана:  $0.3/17.8 \approx 0.017$ (1.7%). В 10% смеси площади линий бутана и изобутана составляют 1.78 и 2.07, соответственно. Отношения этих значений к значениям 100%-го газа составляют: для бутана:  $1.78/14.1 \approx 0.126$  (12.6%), для изобутана:  $2.07/17.8 \approx 0.116$  (11.6%).

Относительное соотношение газов определяется хорошо, хотя имеет место абсолютная ошибка.

По результатам эксперимента строились графики зависимости концентрации изобутана и бутана в пробах попутного газа от интенсивности соответствующих характерных линий в спектре комбинационного рассеяния (рис. 5).

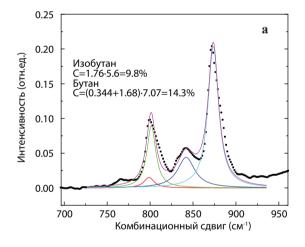
#### Результаты и обсуждение

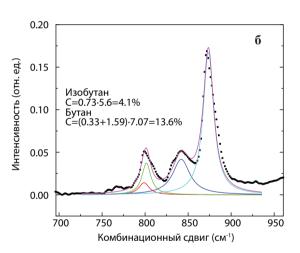
Чтобы определить соотношение концентраций изобутан/ бутан в исследуемых скважинах нефтяного месторождения, регистрировался спектр комбинационного рассеяния попутного газа, содержащегося в пробах, отобранных из этих скважин. На рис. 6 приведены такие спектры для скважин № 8, № 20820, № 32343.

Математическая обработка спектров с целью определения концентрации изомеров в смеси выполняется с помощью программы "Spectroscopy Pro-Tools" (www. stellarnet.us), затем из соотношения интенсивностей характерных линий бутана и изобутана вычисляется относительное содержание данных газов в пробе, что и является основной целью данной работы.

#### Заключение

Эта работа выполнялась в рамках НИОКР по Договору с К(П)ФУ (№ 0.1.1.59-02/073/20 от 29.01.2020г.) в составе комплексного проекта "Создание высокотехнологичного программно-аппаратного комплекса на основе нейросетевых алгоритмов для повышения эффективности разра-





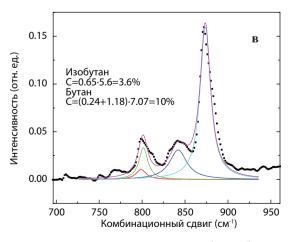


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния попутного газа, содержащегося в пробах, отобранных из скважин № (а), №20820 (б), №22343 (в).

ботки крупных месторождений углеводородов на поздней стадии" (Постановление Правительства РФ №218, 11-я очередь, шифр заявки №2019-218-11-6620).

Мобильный спектрометр комбинационного рассеяния для измерения геохимических маркеров на нефтяных месторождениях МУ ГМ-1 успешно прошёл приёмочные испытания в лабораторных и полевых условиях и передан заказчику (К(П)ФУ) с полным комплектом рабочей конструкторской документации и подробной Инструкцией по эксплуатации.

### Литература

1. Петров Д.В., Матросов И.И., Зарипов А.Р.: Оптика и спектроскопия **125**, 9–13 (2018)

### Модификация поверхности имплантированного ионами серебра монокристаллического германия некогерентными импульсами света

А. Л. Степанов, Я. В. Фаттахов, С. М. Хантимеров, В. И. Нуждин, Д. А. Коновалов, Б. Ф. Фаррахов, А. М. Рогов, В. Ф. Валеев

Группа нанооптики и наноплазмоники, лаборатория физического приборостроения, лаборатория радиационной физики, лаборатория медицинской физики

Пластины монокристаллического с-Ge, имплантированные ионами  $Ag^+$  энергией E=30 кэB, плотностью тока в ионном пучке J=5 мкA/см² и дозой  $D=2.5\cdot 10^{16}$  ион/см², были подвергнуты быстрому термическому отжигу одиночными световыми импульсами различной длительности от 1 до 9.5 с. Методами сканирующей электронной микроскопии и оптического отражения установлено, что в результате ионной имплантации на поверхности c-Ge подложек образуется аморфный пористый слой Ag:PGe губчатой структуры, состоящий из нанонитей Ge. Установлено, что отжиг с возрастанием длительности импульсов до 5 с последовательно приводит к увеличению диаметров нанонитей Ge от 26 до 35 нм. Предполагается, что увеличение диаметров нанонитей объясняется механизмом оствальдовского созревания в нагретых при отжиге образцов. Отжиг с импульсами превышающими длительность 5 с приводит к разрушению пористой структуры Ag:PGe и испарению Ag из образцов. Обнаружена частичная рекристаллизация имплантированных слоёв Ag:PGe, подвергнутых отжигу некогерентными импульсами света с длительностью более 1 с.

#### Введение

В настоящее время, для быстрой и эффективной модификации структуры и свойств различных ионномиплантированных полупроводниковых материалов широко используются технологии отжига световыми импульсами с различной длительностью ( $\tau$ ). К таким технологиям, отличающимися  $\tau$ , относятся: (1) отжиг когерентными лазерными импульсами с  $\tau = 1 \div 1000$  нс; (2) отжиг при помощи газоразрядных ламп-вспышек с  $\tau = 100$  мкс $\div 100$  мс и (3) быстрый термический отжиг (БТО), осуществляемый галогеновыми лампами при существенно больших значениях  $\tau = 1 \div 100$  с [1]. Основное различие между данными технологиями в воздействие на полупроводниковый материал заключается в глубине нагрева и модификации поверхностного слоя. В случае БТО достигается наибольшая глубина.

Одними из интересных объектов, подвергаемых отжигу импульсами некогерентного света, являются тонкие слои нанопористого германия (PGe), сформированные методом ионной имплантации [2, 3]. В работе [2], имплантацией тяжелых ионов  $^{119}$ Sn+ в подложки монокристаллического с-Ge при энергии E=150 кэВ, плотности тока в ионном пучке J=0.35 мкА/см² и дозах  $D=1.4\cdot10^{15}$ ÷ $4.2\cdot10^{15}$  ион/см², были сформированы слои Sn:PGe толщиной 300 нм, состоящие из открытых пор колончатой структуры, подобной пчелиным сотам. Данные слои Sn:PGe были использованы для изучения возможностей отжига при помощи газоразрядных ламп-вспышек с  $\tau=3$  мс. Согласно исследованиям по рамановской спектроскопии, отожжённые слои Sn:PGe характеризовались кристаллической структурой, содержащей сплав

GeSn [4]. При этом было высказано предположение, что наблюдаемая рекристаллизация имплантированного слоя происходит вследствие твёрдофазной эпитаксии. В целом сотовая структура Sn:PGe после отжига сохранялась, хотя и наблюдалось её частичное разрушение или плавление в локальных местах на поверхности образца.

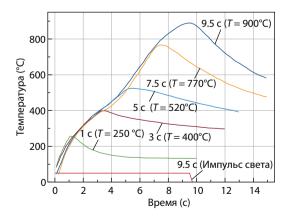
В другой работе [3] для контролируемой модификации слоя PGe на поверхности с-Ge, сформированного имплантацией ионами 108 Ад+, впервые была использована технология БТО. Методами сканирующей электронной микроскопии и оптического отражения было показано, что при выбранных условиях имплантации (E = 30 кэB,  $J = 5 \text{ мкA/см}^2$  и  $D = 7.5 \cdot 10^{16} \text{ ион/см}^2$ ) образуется аморфный пористый слой Ag:PGe губчатой структуры, состоящий из скопления переплетающихся нанонитей Ge со средним значением их диаметров d = 29 нм. Установлено, что БТО имплантированных образцов одиночным импульсом с τ = 5 с ведёт к частичному плавлению и рекристаллизации поверхностного слоя Ag:PGe, при этом губчатая структура сохраняется, но диаметры нанонитей Ge увеличиваются примерно в полтора раза. В настоящей работе представлены новые результаты по БТО имплантированных слоёв Ag:PGe при использовании некогерентных импульсов света с различной т.

#### Методика эксперимента

В качестве подложек для ионной имплантации использовались полированные пластины c-Ge с проводимостью n-типа толщиной 150 мкм с кристаллографической ориентацией (111). Имплантация проводилась ионами  $Ag^+$  с

E = 30 кэВ,  $D = 2.5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> при J = 5 мкА/см<sup>2</sup> на ионном ускорителе ИЛУ-3 при нормальном угле падения пучка ионов на поверхность с-Ge. БТО имплантированных образцов Ад:РGе проводился на модернизированной установке "Импульс-6", в которой в качестве нагревательных элементов используются галогеновые лампы, расположенные в герметичной реакционной камере [3]. Световое воздействие проводилось одиночным импульсом с различным значением  $\tau = 1 \div 9.5$  с. Контроль температуры осуществлялся с помощью хромель-алюмелевой термопары, а форма светового импульса отслеживалась фотодиодом ФД-24К. На рис. 1 приведены диаграммы изменения температуры имплантированных образцов Ag:PGe от времени при БТО. Максимальные значения температуры на поверхности образцов (T = 250-950°C), соответствующие импульсам с различной т, также приведены на рис. 1. На диаграммах прослеживается неоднородная динамика нагрева образцов. Для наиболее короткого импульса света с т = 1 с наблюдается резкое возрастание температуры до T = 250°C и быстрый её спад после прекращения светового импульса. Для импульсов света с большей т происходит продолжительное монотонное возрастание и постепенное снижение температуры образца. Для удобства описания экспериментальных результатов, обозначим образцы по величине максимальной температуры, достигаемой при БТО: 250, 400, 520, 770 и 950°С.

Исследование морфологии поверхности образцов и энергодисперсионный (ЭДС) анализ проводились на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss). Спектры оптического отражения были измерены на спектрометре AvaSpec 2048 (Avantes) при нормальном угле падении зондирующего и отражённого светового луча к поверхности образцов через спаренный волновод в спектральном диапазоне от 220 и до 1100 нм. Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) имплантированных и отожжённых слоёв Ag:РGе были проведены на оригинальной установке при комнатной температуре в интервале значений тока от –5 до 5 мА и



**Рис. 1.** Диаграммы изменения температуры имплантированных образцов Ag:PGe от времени при БТО для импульсов света с различной  $\tau$ . В скобках указаны максимальные значения температуры для каждого  $\tau$ . В качестве примера, показана форма светового импульса (импульс света) с  $\tau = 9.5$  с, измеряемая фотодиодом.

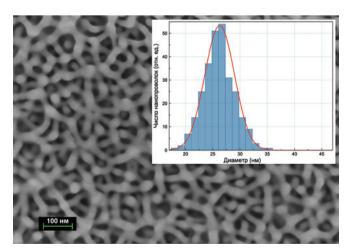
напряжений от -16 до 3.5 В при использовании зондов из вольфрама.

#### Результаты и обсуждения

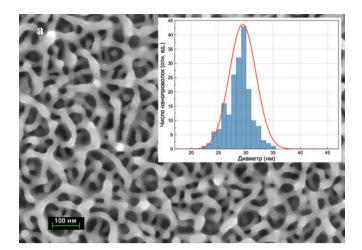
СЭМ-изображение поверхности Ag:PGe образца, сформированной имплантацией ионами  $Ag^+$ , а также гистограмма распределения d нанонитей Ge по размерам, приведены на рис. 2. СЭМ-изображение выглядит схожим с губкоподобными структурами наблюдаемыми ранее в работах [3, 5]. Как видно из рис. 2, при выбранных условиях ионной имплантации величина d составила 26 нм. Данная величина несколько меньше по сравнению с d=29 нм, полученной в работе [3]. Это различие объясняется тем, что слой Ag:PGe был сформирован при более низких значениях D и J, чем в работе [3]. Поэтому можно предположить, что с ростом D или J во время формирования слоя Ag:PGe происходит возрастание температуры образца, обуславливающее увеличение диаметра нанонитей Ge.

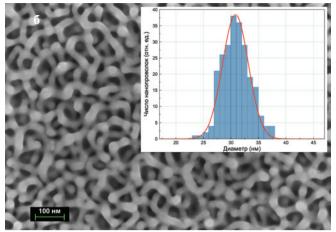
На рис. 3 приведены СЭМ-изображения слоёв Ag:PGe после отжига световыми импульсами с  $\tau=1,3$  и 5 с, которые вызывали нагрев образцов до T=250,400 и 520°С, соответственно. На всех образцах сохраняется губчатая структура. При этом просматривается динамика монотонного увеличения d=29,31 и 35 нм нанонитей Ge в отожжённых образцах одновременно с возрастанием их температуры. Отметим, что наблюдаемое увеличение d относительно имплантированного образца для используемых D и J после БТО качественно подтверждает подобный эффект, зарегистрированный для слоя Ag:PGe, сформированного при более высоких значениях D и J и подвергнутого БТО [3].

В работе [3] также было высказано предположение, что механизм изменения d при повышении температуры образца Ag:РGе может быть обусловлен оствальдовским созреванием [6]. Этому способствует понижение темпе-



**Рис. 2.** СЭМ-изображение поверхности с-Ge, имплантированного ионами  $Ag^+$  при  $E=30~\kappa _3 B, J=5~\text{мкA/cm}^2$  и  $D=2.5 \cdot 10^{16}~\text{ион/cm}^2$ . На вставке приведена гистограмма распределения d нанонитей Ge по размерам.





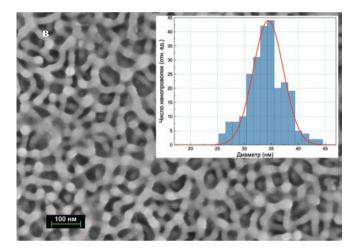


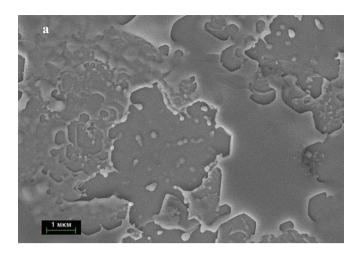
Рис. 3. СЭМ-изображения поверхностей образцов Ag:PGe, подвергнутых БТО световыми импульсами с различными значениями т: а 1 (T = 250°C); **6** 3 ( $T = 400^{\circ}$ С) и в 5 ( $T = 520^{\circ}$ С) с. На вставках приведены гистограммы распределения d нанонитей Ge по размерам.

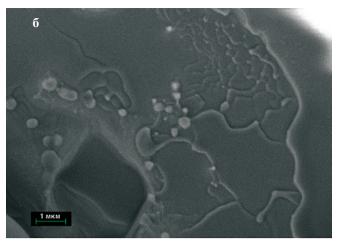
ратуры плавления Ge относительно величины объёмного материала  $T_{Ge} = 938.25$ °C при уменьшении размерности его структуры. Например, в работе [7] экспериментально показано, что температура плавления наночастиц Ge размером 20 нм составляет 498°C. Поэтому, при нагреве слоя Ag:PGe под воздействием светового импульса происходит плавление отдельных наиболее тонких нанонитей. Освободившиеся при этом атомы Ge диффундируют и встраиваются в структуру неразрушенных нанонитей PGe, увеличивая их диаметр.

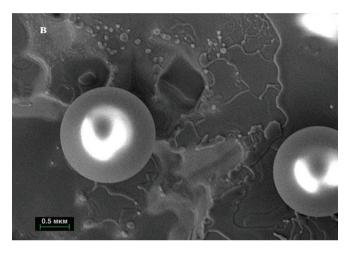
Наблюдаемая на рис. 3 динамика увеличения диаметра нанонитей Ge с повышением температуры образца при БТО качественно подтверждает механизм оствальдовскго созревания, поскольку при возрастании температуры следует ожидать плавления большего числа нанонитей, в том числе, с более крупным d. Однако, как следует из рис. 4, при использовании светового импульса с т более 5 с и, соответственно, возрастания температуры образца выше T = 520°C (рис. 3), происходит полное плавление губчатой пористой структуры. СЭМ-изображение на рис. 4а демонстрирует, что после БТО при  $\tau = 7.5$  с и достижения температуры T = 770°C, слой Ag:PGe отсутствует. Поверхность образца представляет из себя

чередующиеся микронные по размеру области, схожие с гладкой поверхностью с-Ge, окружённые рваными оплавленными террасами. Отжиг световым импульсом с т = 9.5 с нагревает образец до температуры 900°С, сопоставимой с температурой плавления  $T_{\mathrm{Ge}}$  объёмного материала, что также приводит к появлению оплавленных террас на поверхности образца (рис. 4б). Однако на СЭМизображении того же образца с меньшим увеличением (рис. 4в) дополнительно видно, что в результате нагрева и плавления пористого слоя на террасах образуются сферические образования размерами до 5 мкм, хаотично распределённые по поверхности.

ЭДС-измерения неотожжёного образца Ag:PGe указывают на наличие в спектрах линий вблизи 2.5 кэВ, соответствующих Ag. После проведения БТО с  $\tau = 1, 3$ и 5 с Ад-пики также присутствуют в ЭДС-спектрах. В то же время при использовании световых импульсов с более высокими значениями т , Ад в отожжённых образцах не регистрируется. Данное обстоятельство указывает на то, что при высоких температурах БТО, помимо процесса плавления происходит интенсивное испарение легирующих атомов с поверхности нагретых образцов, что приводит к потере имплантированного Ад.

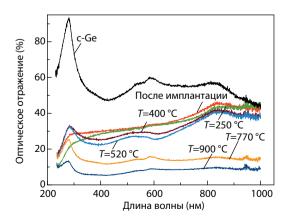






**Рис. 4.** СЭМ-изображения поверхностей образцов Ag:PGe, подвергнутых БТО световыми импульсами с различными значениями  $\tau$ : а 7.5 с ( $T = 770^{\circ}$ C); б и в 9.5 ( $T = 900^{\circ}$ C) с. Микрофотография в соответствует СЭМ-изображению с большим масштабом.

На рис. 5 приведены спектры оптического отражения подложки *c*-Ge образца Ag:PGe, сформированного ионной имплантацией, а также его поверхности после БТО световыми импульсами с различными т. Спектр не-имплантированного *c*-Ge состоит из нескольких полос с



**Рис. 5.** Спектры оптического отражения подложки c-Ge и образцов Ag:PGe до и после БТО.

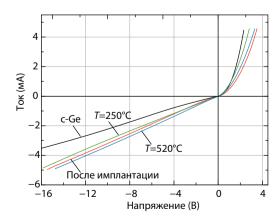
максимумами около 276, 564 и 820 нм, соответствующих внутризонным и межзонным электронным переходам. Интенсивность полосы 276 нм характеризует степень кристалличности полупроводникового материала [8-10]. Имплантация подложки *c*-Ge ионами Ag<sup>+</sup> приводит к резкому снижению интенсивности полос отражения с максимумами 276 и 564 нм (рис. 5), что указывает на аморфизацию поверхности образца и образование пористого слоя Ag:PGe, как это было ранее подробно изучено в работе [11]. Эффект понижения отражения при аморфизации поверхности Ge, имплантированного ионами Ni<sup>+</sup> и O<sup>+</sup>, был обнаружен в работах [10] и [12], соответственно. Потемнение образца, получившего в литературе название "чёрный Ge", возникает вследствие повышения рэлеевского рассеяния нанопористой структурой Ag:PGe, что также приводит к снижению оптического отражения [13].

БТО ( $\tau = 1$  с, T = 250°C) образца Ag:РGе приводит к снижению интенсивности оптического отражения в ближней ультрафиолетовой области относительно неотожжённого материала, тогда как в другой части оптического диапазона формы спектральных линий практически сов-

падают. Можно полагать, что наблюдаемое уменьшение отражения происходит вследствие повышенного релеевского рассеяния света [13], поскольку, как было показано на рис. 2 и 3a, d нанонитей Ge увеличился с 26 до 29 нм. Однако при БТО ( $\tau = 3$  c, T = 400°C;  $\tau = 5$  c, T = 520°C) образцов Ag:PGe, в отличие от спектра отражения для T = 250°C, наблюдается возрастание интенсивности полосы с максимумом 276 нм примерно на 10%. Несмотря на увеличение d нанонитей Ge до 35 нм (рис. 3в) и сопутствующее этому повышение релеевского рассеяния, проявляется эффект частичной кристаллизации аморфного имплантированного слоя Ag:PGe, что ведёт к возрастанию отражения на коротковолновом участке спектра. Эффект кристаллизации слоя Ag:PGe, сформированного ионной имплантацией при более высоких значения D и J, после отжига световыми импульсами с  $\tau = 5$  с наблюдался в работе [3]. В работах [14, 15] также было показано, что аморфные слои, состоящие из нанонитей Ge, сформированные электрохимическим способом, после нагрева их Не-Ne лазером при измерении рамановских спектров демонстрируют частичное восстановление кристаллической решётки Ge.

При БТО ( $\tau = 7.5$  с,  $T = 770^{\circ}$ C;  $\tau = 9.5$  с,  $T = 900^{\circ}$ C) образца Ag:PGe спектры отражения соответствуют поверхностям без нанонитей Ge (рис. 4), но содержащих микронные террасные образования. Такие крупные образования приводят к смещению спектра релеевского рассеяния света из ультрафиолетовой в длинноволновую область оптического диапазона. Данные низкоинтенсивные спектры отражения близки к спектрам антиотражающих структур, создаваемых на поверхности Ge электрохимическими методами [13]. Наличие полосы с максимумом 276 нм также указывает на то, что при данных температурах отжига протекает процесс частичной рекристаллизации имплантированного слоя.

ВАХ исходной подложки *c*-Ge образца с имплантированным слоем Ag:PGe, а также того же образца подвергнутого БТО приведены на рис. 6. Кривая ВАХ для подложки *c*-Ge n-типа демонстрирует типичную структуру барьера Шоттки [16], обусловленной контактом



**Рис. 6.** Вольт-амперные характеристики для образцов: c-Ge, c-Ge, имплантированного ионами  $Ag^+$  и Ag:PGe, подвергнутого БТО.

металлического электрода (зонда) и поверхностью полупроводника. Кривая ВАХ, имплантированного материала, несколько отличается от кривой исходной подложки *c*-Ge. Как видно из положительной ветви, напряжение растёт менее быстро в присутствии слоя Ag:PGe на подложке с-Ge по сравнению с с-Ge, в то время как отрицательная ветвь падает более резко в имплантированном образце. Подобное поведение ВАХ классического с-Ge фотодиода и слоя PGe, сформированного электрохимическим анодированием, наблюдалось в работе [17]. Очевидно, что поведение BAX для Ag:PGe также типично для барьера Шоттки. По-видимому, различие кривых ВАХ для *c*-Ge и Ag:PGe связано с образованием слоя Ag:PGe на поверхности *c*-Ge и появлением радиационных дефектов и пористой структуры. При этом, кривая для образца Ag: PGe определяется суперпозицией проводимостей в имплантированном слое Ag:PGe и в подложке c-Ge. Проведение БТО ( $\tau = 1$  с, T = 250°C) приводит к тому, что положительная ветвь ВАХ становится более крутой, чем у кривой для имплантированного образца Ag:PGe. Можно сделать вывод, что в результате БТО в приповерхностный слой концентрация электрических носителей, становится выше в отожжёном слое по сравнению с подложкой Ag:PGe. Это может быть связано с уменьшением радиационных дефектов вследствие их отжига. Кривая отрицательной ветви ВАХ отожжённого образца спадает несколько медленнее, чем в имплантированном материале. После БТО ( $\tau = 5$  с, T = 520°C) кривая ВАХ становится близкой к зависимости, наблюдаемой для Ag:PGe, что может быть связано с частичной кристаллизацией слоя PGе после операции отжига.

#### Заключение

В представленной работе обсуждается экспериментальное исследование подложек c-Ge, имплантированных ионами  $Ag^+$  и подвергнутых БТО. Было показано, что в результате ионной имплантации на поверхности c-Ge формируется аморфный пористый слой Ag:PGe губчатой структуры с нанонитями. Отжиг с возрастанием  $\tau$  от 1 до 5 с приводит к увеличению диаметров Ge нанопроволок от 26 до 35 нм, составляющих гупкоподобную структуру Ag:PGe. Отжиг с  $\tau$  более 5 с приводит к разрушению пористой структуры Ag:PGe и испарению Ag из образцов. После ag об ag об ag образцов. После ag об ag образцов от ag от ag образцов от ag от ag от ag образцов от ag от ag образцов от ag образцов от ag от a

#### Литература

- 1. Prucnal S., Rebohle L., Skorupa W.: Mater. Sci. Semicondact. Process. 62, 115–127 (2017)
- Prucnal S., Zuk J., Hübner R., Duan J., Wang M., Pyszniak K., Drozdziel A., Turek M., Zhou S.: Materials 13, 1408-1-1408-10 (2020)

- 3. Stepanov A.L., Farrakhov B.F., Fattakhov Ya.V., Rogov A.M., Konovalov D.A., Nuzhdin V.I., Valeev V.F.: Vacuum 186, 110060-1-110060-5 (2021)
- 4. Bhargava N., Coppinger M., Gupta J.P., Wielunski L., Kolodzey J.: Appl. Phys. Lett. 103, 41908-1-41908 (2013)
- 5. Rogov A.M., Gumarov A.I., Tagirov L.R., Stepanov A.L.: Composit. Comm. **16**, 57–60 (2019)
- 6. Voorhees P.W.: J. Statistical Phys. 38, 231-252 (1985)
- 7. Lopeandía A.F., Rodríguez-Viejo J.: Thermochimica Acta 461, 82-87
- 8. Donovan T.M., Spicer W.E., Bennett J.M., Ashley E.J.: Phys. Rev. B **2**, 397–413 (1970)
- 9. Liu H., Li S., Sun P., Yang X., Liu D., Ji Y., Zhang F., Chen D., Cui Y.: Mater. Sci. Semicond. Processing 83, 58-62 (2018)
- 10. Bhatia K.L., Singh P., Singh M., Kishore N., Mehra N.C., Kanjilal D.: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 94, 379-387 (1994)

- 11. Stepanov A.L., Rogov A.M.: Optics Comm. 474, 126052-1-126052-4
- 12. Zhang Q.-C., Kelly J.C., Kenny M.J.: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **47**, 257–262 (1990)
- 13. Schicho S., Jaouad A., Sellmer C., Morris D., Aimez V., Arès R.: Mater. Lett. 94, 86-88 (2013)
- 14. Pavlikov A.V., Rogov A.M., Sharafutdinova A.M., Stepanov A.L.: Vacuum 184, 109881-1-109881-5 (2021)
- 15. Gavrilov S.A., Dronov A.A., Gavrilin I.M., Volkov R.L., Borgardt N.I., Trifonov A.Y., Pavlikov A.V., Forsh P.A., Kashkarov P.K.: Raman Spectr. 49, 810-816 (2018)
- 16. Dimoulas A., Tsipas P., Sotiropoulos A.: Appl. Phys. Lett. 89, 252110-1252112 (2006)
- 17. Akkari E., Touayar O.: Int. J. Nanotechnology 10, 553-562 (2013)

# Формирование слоёв нанопористого Ge имплантацией ионами $Ag^+$ при различных температурах облучаемых монокристаллических подложек c-Ge

А. Л. Степанов, С. М. Хантимеров, В. И. Нуждин, В. Ф. Валеев, А. М. Рогов, Д. А. Коновалов, Т. Г. Гаврилова

Группа нанооптики и наноплазмоники, лаборатория физического приборостроения, лаборатория радиационной физики, лаборатория спектроскопии диэлектриков

Приведены результаты исследования подложек монокристаллического c-Ge, имплантированных ионами  $^{108}$ Ag+  $^{+}$  с энергией E=30 кэВ, дозе  $D=1.3\cdot10^{16}$  ион/см² и J=5 мкА/см² для различных значений температуры облучаемой подложки от 25 до  $400^{\circ}$ С. Методами сканирующей электронной микроскопии и оптического отражения установлено, что в результате ионной имплантации в интервале температур от 25 до  $300^{\circ}$ С на поверхности подложек c-Ge формируется аморфный губчатый пористый слой Ag:PGe, состоящий из нанонитей Ge. Установлено, что c возрастанием температуры облучаемых подложек диаметр нанонитей Ge увеличивается от c до c нм. Показано, что при температуре подложки c00°C пористая структура не образуется, поверхность остаётся ровной и прослеживается образование наночастиц Ag. Обнаружено изменение уровня поверхности образца вследствие её распухания вплоть до температуры подложки c10°C, сменяемое эффективным ионным распылением при более высоких температурах. Обсуждается влияние распыления на образование пористого слоя PGe.

#### Введение

В качестве перспективных материалов для нанофотоники и наноэлектронки на практике рассматриваются тонкослойные нанопористые полупроводники, в частности, слои на основе нанопористого Ge (PGe). Слои PGe могут найти применение в качестве элементов солнечных батарей и термоэлектрических преобразователей [1, 2], для создания анодов ионно-литиевых аккумуляторов [3], в качестве каркасных структур для культивирования и выращивания сверхмалых бактерий и биоплёнок в клинических и биомедицинских исследованиях [4], для создания химических датчиков на основе SERS-эффекта [5] или ИК-поглощающих газовых сенсоров [6] и др. Как показано в ряде публикаций [4, 7-16], низкоэнергетическая ионная имплантация является одним из эффективных способов формирования тонких слоёв PGe различной морфологии на поверхности монокристаллических подложек с-Ge. Одним из параметров ионной имплантации, определяющим свойства модифицированных материалов, помимо энергии (E), ионной дозы (D) и плотности тока в ионном пучке (J), является температура подложки  $(T_{\text{substr}})$  во время её облучения. Настоящая работа направлена на изучение влияния параметра  $T_{\text{substr}}$  на образование слоёв PGe при низкоэнергетической ионной имплантации с-Ge. При этом следует учитывать типы морфологических форм РGe, поскольку, как было показано в работе [12], морфология слоёв PGe при комнатной температуре подложки  $T_{\rm RT}$  изменяется с увеличением массы имплантируемого иона от лабиринтовой, дырочной, трёхмерной сеточной до губчатой структуры. Так же отметим, что эксперименты по облучению c-Ge, охлаждаемого жидким азотом, как, например, в работе [13], в данной статье не обсуждаются.

В научной литературе вопросу образования слоёв РGе на поверхности подложки  $c ext{-}Ge$  в зависимости от  $T_{ ext{substr}}$ во время ионной имплантации было уделено достаточно большое внимание. В одной из первых работ [14] были представлены результаты по образованию дырочной сотовой структуры PGe имплантацией подложки *c*-Ge относительно лёгкими ионами  $^{73}$ Ge $^+$  при E = 50-300 кэВ и D от  $2.0\cdot10^{15}$  до  $4.0\cdot10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Нагрев образцов во время облучения обеспечивался одновременным повышением значения Е и Ј, без прямого экспериментального измерения температуры. Было сделано заключение, что слои PGe образуются на облучаемой подложке при её оценочной температуре T от < 50 до 350-400°C, при этом с дальнейшим ростом  $T_{\mathrm{substr}}$  наблюдался эффект частичной кристаллизации имплантируемого слоя Ge:PGe. При повышении температуры образца до 440°C образование пор не наблюдалось. Было сделано предположение о том, что при температуре подложки 440°C и выше появлению пор препятствует эффективное ионное распыление поверхности облучаемого *c*-Ge.

Позднее в работе [15] была изучена возможность формирования PGe при имплантации c-Ge более лёгкими ионами  $^{55}$ Mn $^+$  при E=100 кэВ,  $D=2.0\cdot10^{16}$  ион/см $^2$  и  $T_{\rm RT}$  (300°C). Исследованиями на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) показано, что при облучении подложек, находящихся при  $T_{\rm substr}=T_{\rm RT}-190$ °C, на поверхности образца формируется тонкий аморфный слой Mn:PGe с дырочной сотовой структурой. При этом размер отверстий пор уменьшается с ростом  $T_{\rm substr}$ . В образцах, имплантированных при более высоких  $T_{\rm substr}$  поры не наблюдались, а поверхность оставалась ровной с сохранением кристаллической структуры.

В другой работе [16] относительно недавно было изучено образование пор на поверхности подложки  $c ext{-}\mathrm{Ge}$ 

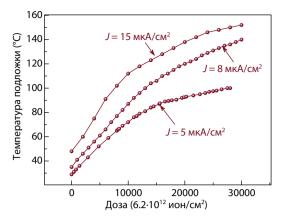
при её облучении тяжёлыми ионами <sup>209</sup>Ві<sup>+</sup> в сравнении с лёгкими ионами  $^{70}$ Ga $^+$  при E=30 кэB,  $D=1.0\cdot 10^{17}$  ион/см $^2$ и от  $T_{\rm RT}$  до 600°C. В результате имплантации для обоих типов ионов были сформированы тонкие слои Ві:РGе и Ga:PGe губчатой структуры. В случае <sup>209</sup>Ві<sup>+</sup> структура пор оставалась губчатой вплоть до  $T_{\text{substr}} = 350$ °C. Повышение  $T_{\text{substr}}$  до 400°C приводит к изменению поверхности, пористый слой замещается гексагональными упорядоченными образованиями в виде отдельных частиц размерами порядка 30 нм, вероятно вследствие быстрой диффузии Ві в матрицу Ge [16]. Для ионов Ga+ губчатая структура сохранялась лишь до  $T_{\text{substr}} = 300^{\circ}\text{C}$ , а при увеличении  $T_{\rm substr}$  до 400°C поверхность образца Ga:PGe в отсутствии пор содержала кратеры диаметром до 100 нм, регулярно расположенные по её площади. При достижении  $T_{\text{substr}}$ = 500°C для обоих типов иона облучённая поверхность *c*-Ge оставалась практически ровной.

Таким образом, как следует из приведённых примеров [13–16], при формировании РGе во время имплантации ионами различных масс наблюдаются схожие тенденции при вариации  $T_{\rm substr}$  Различные типы PGe, образующиеся при  $T_{\rm RT}$ , качественно сохраняют свою морфологию до определённой повышенной критической  $T_{\rm substr}$  однако данные значения  $T_{\rm substr}$  отличаются для различных типов ускоренных ионов. Во всех рассмотренных случаях, превышение  $T_{\rm substr}$  выше некой критической величины приводит к сохранению кристаллической структуры облучаемой подложки c-Ge без образования пор. В настоящей работе представлены новые результаты по порообразованию PGe при имплантации c-Ge тяжелыми ионами  $^{108}{\rm Ag}^+$  в зависимости от  $T_{\rm substr}$ . Подобные эксперименты с ионами  $^{108}{\rm Ag}^+$  ранее не проводились.

#### Методика эксперимента

В качестве подложек для ионной имплантации использовались гладкие полированные подложки c-Ge с проводимостью n-типа толщиной 150 мкм с кристаллографической ориентацией (111). Имплантация проводилась ионами  $^{108}{\rm Ag^+}$  с E=30 кэB, на ионном ускорителе ИЛУ-3 при нормальном угле падения пучка ионов на поверхность c-Ge. Размер образцов составлял  $1.5\times1.5$  см. В качестве рабочего вещества в камере источника ускорителя для получения ионов  ${\rm Ag^+}$  использовалась соль  ${\rm AgNO_3}$ .

Ионная имплантация c-Ge была проведена двумя сериями. В первой серии облучение проводилось до  $D=1.9\cdot 10^{17}$  ион/см² при различных значениях J=5, 8 и 15 мкА/см². В этом случае предварительный нагрев образцов относительно  $T_{\rm RT}$  не проводился, но в течении набора дозы осуществлялось измерении  $T_{\rm substr}$ . На рис. 1 приведены экспериментальные зависимости изменения  $T_{\rm substr}$  от D для различных значений J. Из рисунка следует, что во время ионной имплантации с ростом D происходит эффективный монотонный нагрев образцов Ag:PGe. При этом можно отметить, что кривые зависимости  $T_{\rm substr}$  от D стремятся "выйти на полку" — на уровень насыщения. Для



**Рис. 1.** Зависимости  $T_{\text{substr}}$  от D для различных значений J.

 $D=1.9\cdot 10^{17}$  ион/см² при наибольшем J=15 мкА/см² была достигнута  $T_{\rm substr}=150$ °C, тогда как при J=5 мкА/см² величина  $T_{\rm substr}=100$ °C.

Во второй серии были использованы фиксированные параметры  $D=1.3\cdot10^{16}$  ион/см² и J=5 мкА/см² для различных значений  $T_{\rm substr}=25,\ 100,\ 200,\ 300$  и  $400^{\circ}{\rm C}.$  Нагрев образцов проводился до начала их облучения и поддерживался в процессе имплантации.

Для контроля и управления значением  $T_{\rm substr}$  в диапазоне от  $T_{\rm RT}$  до 400°С в процессе ионной имплантации была использована оригинальная конструкция крепления образца и нагревательного элемента в вакуумной камере ускорителя, которая подробно описана в работе [17]. На рис. 2 приведена фотография, показывающая крепление подложки c-Ge вольфрамовыми прижимами на поверхности нагревательного элемента.

Исследование морфологии поверхности образцов проводились на СЭМ Merlin (Carl Zeiss) при ускоряющем напряжении 5 кэВ и плотности тока 300 пА. Спектры оптического отражения были измерены на спектрометре AvaSpec 2048 (Avantes) при нормальном угле падения зондирующего и отражённого светового луча к поверхности образца через спаренный волновод в спектральном диапазоне от 220 и до 1100 нм. Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) имплантированных и отожжённых



**Рис. 2.** Изображение образца (1) и нагревательного элемента (2) высокотемпературного приёмника ионов ускорителя ИЛУ-3.

слоёв Ag:PGe были проведены на оригинальной установке при комнатной температуре в интервале значений тока от -5 до 5 мА и напряжений от -16 до 3.5 В при использовании зондов из вольфрама. Определение поверхностного сопротивления образцов было выполнено стандартным четырёхзондовым методом, при использовании стандартизированной крепёжной головки с зондами и оригинальной электронной схеме измерения.

В отдельных экспериментах с нагретыми образцами с целью определения изменения уровня поверхности облучаемого *с*-Ge вследствие распыления или распухания была проведена имплантация ионов <sup>108</sup> Ад<sup>+</sup> через маску. В качестве маски использовалась медная сетка с размерами ячейки 65 мкм. Полученные микроструктурированные слои Ад: PGe анализировались на сканирующем зондовом микроскопе (C3M) Dimension FastScan (Bruker) методом количественного наномеханического картирования.

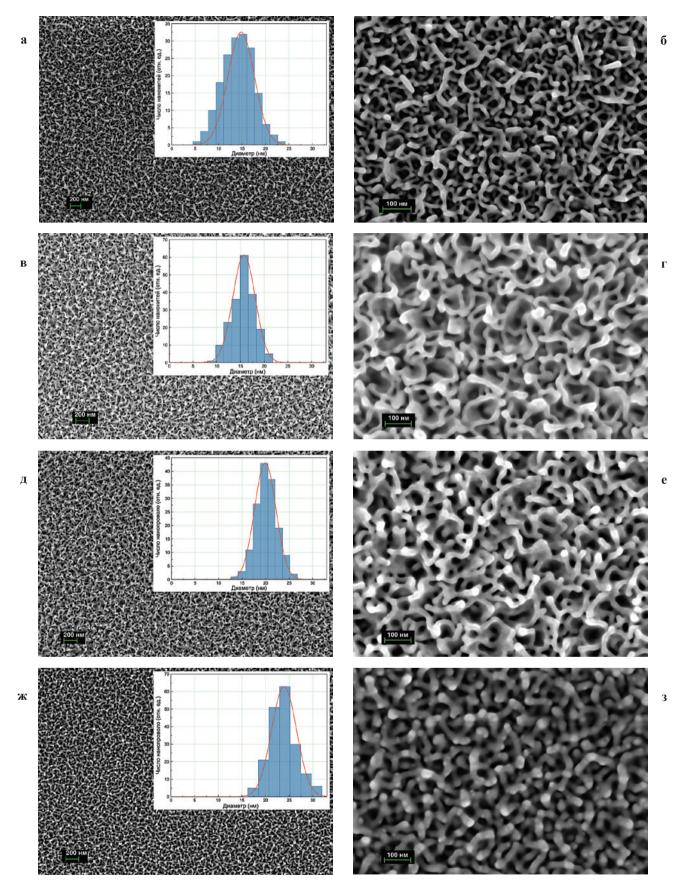
#### Результаты и обсуждения

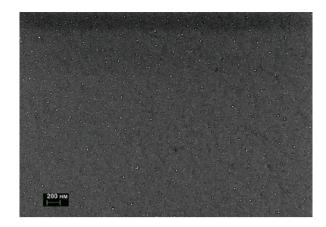
СЭМ-изображения поверхностей образцов Ag:PGe, сформированных имплантацией ионами  ${}^{108}{\rm Ag}^+$  при различных значениях  $T_{\text{substr}}$ , а также гистограмма распределения диаметров (d) нанонитей Ge по размерам, приведены на рис 3. СЭМ-изображение образца Ад:РGe (рис. 3а и б), сформированного при  $T_{\rm RT}$ , качественно выглядит схожим с губчатой пористой структурой, полученной ранее при несколько более высоких значениях  $D = 7.5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и J = 8 мкA/см<sup>2</sup> [18]. Как видно из рис. 3а, при выбранных условиях ионной имплантации ( $T_{\rm substr} = 25^{\circ}{\rm C}$ ) величина d нанонитей Ge составила 15 нм, при этом она оказывается практически в два раза меньше по сравнению с d = 29 нм из работы [18]. Поэтому можно заключить, что с ростом D или J во время формирования Ag:PGe-слоя происходит возрастание температуры образца, обуславливающее увеличение d нанонитей Ge.

На рис. 3в-з приведены СЭМ-изображения Ag:PGeслоёв, нагреваемых перед и во время имплантации до  $T_{\rm substr} = 100$ , 200 и 300°С. Как следует из приведённых изображений, на всех образцах сохраняется губчатая структура Ag:PGe. При этом значения d нанонитей Ge монотонно увеличиваются, соответственно до 16, 20 и 24 нм, с возрастанием  $T_{\rm subst}$  относительно образца имплантированного при 25°C (рис. 3a, б). В литературе рассматриваются несколько механизмов формирования PGe при ионной имплантации c-Ge. Наиболее обсуждаемыми являются кластерное объединение в поры (дырки), генерируемые при облучении вакансий [7], и взрывоподобный микроэффект, возникающий в треках ускоренных ионов в облучаемой матрице с-Ge и приводящий к появлению мощных поперечных к поверхности деформационных волн, разрушающих кристаллическую решётку [19]. Другими в меньшей степени рассматриваемыми механизмами образования PGe называют повышение вязкости нагреваемой при имплантации мишени с-Ge [20] и модель, основанную на поверхностном распылении образца, а также перераспределении в ней атомов мишени [14]. Очевидно, что  $T_{\rm substr}$  играет значимую роль во всех предполагаемых процессах, поскольку выбитые из своих позиций кристаллической решётки атомы Ge при более высоких  $T_{\rm substr}$  диффундируют в облучаемой матрице с повышенной скоростью и, впоследствии, эффективно встраиваются в структуру нанонитей Ge, сформированных при малых D, увеличивая их d.

Дальнейшее повышение  $T_{\text{substr}}$  до 400°C (рис. 4) приводит к тому, что при имплантации слой РGе не образуется. Отсутствие PGe-структуры при повышенной  $T_{\text{substr}}$  находится в качественном согласии с ранними исследования по имплантации подложек с-Ge другими ионами [13–16]. В работе [15], сообщалось о наблюдении уменьшения размеров отверстий пор с ростом  $T_{\text{substr2}}$ сменяющееся появлением плоской поверхности образца, которое объяснялось увеличением скорости подвижности и аннигиляции генерируемых при облучении вакансий. Данное объяснение можно сопоставить с регистрируемым на рис. 3 увеличением d нанонитей Ge, что также сопровождается уменьшением свободного объёма между нитями. В то же время, как следует из результатов по измерению изменения уровня поверхности с-Ge при имплантации (рис. 5), уменьшение толщины её распухания с ростом  $T_{\text{substr}}$  от 100 до ~280°С, сменяется эффективным распылением при больших значениях  $T_{\text{substr}}$ . Поэтому, для образца Ag:PGe, сформированного при максимальном значении  $T_{\text{substr}} = 400$ °C, отсутствие пор на поверхности образца и её выравнивание может объясняться просто распылением слоя PGe. Данному обстоятельству способствует и высказанное ранее заключение о том, что поверхности образцов, имплантированные при высоких критических  $T_{\text{substr}}$ , характеризуются кристаллической структурой [13–16].

Дополнительно, в случае имплантации подложки c-Ge ионами  $^{108}$ Ag<sup>+</sup> при  $T_{\text{substr}} = 400$ °C, на СЭМ-изображениях видно (рис. 4), что в отличии от поверхности слоёв Ag:PGe (рис. 3), присутствуют светлые яркие круглые пятна со средним диаметром ~10 нм, однородно распределённые на тёмном сером фоне по площади образца. Заметим, что изображение в СЭМ формируется за счёт регистрации электронов, отражённых от анализируемой поверхности. При этом цветовая тональность на изображении определяется в основном плотностью вещества на поверхности образца. Известно также, что Ag не образует химических соединений с Ge. Поэтому, интерпретируя изображения на рис. 4 очевидно полагать, что в приповерхностном слое образца присутствует две различающиеся по цветовой тональности фазы, а именно: тёмный фон для менее плотного Ge и яркие светлые пятна, которые следует относить к ионно-синтезированным наночастицам Ад. Следует отметить, что светлые пятна, отражающие наночастицы Ад, наблюдаются и в пористых структурах PGe (рис. 3), однако их идентификация на фоне пор более затруднительна, чем в случае образца на рис. 4. Образование наночастиц Ag при данной величине Dобъясняется накоплением атомов Ag в количествах, пре-





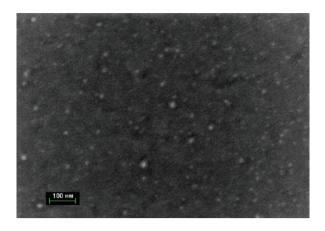


Рис. 4. СЭМ-изображения при различных масштабах поверхности c-Ge, имплантированного ионами  $^{108}$ Ag $^+$  при E =30 кэВ, J = 5 мкА/см $^2$ ,  $D = 1.3 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и  $T_{\text{substr}} = 400$ °C.

вышающих предел его растворимости в  $Ge > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [17]. При возникновении пресыщения атомы Ад диффундируют по приповерхностному объёму Ge и сегрегируют в металлические наночастицы, аналогично тому, как это происходит в пересыщенных химических растворах.

На рис. 6 приведены спектры оптического отражения подложки c-Ge, образца Ag:PGe, сформированного ионной имплантацией при различных значениях  $T_{\text{substr}}$  Спектр подложки с-Ge характеризуется полосами с максимумами 276, 564 и 820 нм, определяемыми внутризонным и межзонным электронными переходами в *c*-Ge. Как было показано в ряде публикаций [21-23], степень кристалличности Ge идентифицируется интенсивностью полосы 276 нм. После имплантации подложки c-Ge ионами  $^{108}\mathrm{Ag}^+$ при  $T_{\text{substr}} = 25$ °C наблюдается снижение интенсивности полос отражения с максимумами 276 и 564 нм (рис. 6), что указывает на аморфизацию поверхности образца, в которой образуется слой Ag:PGe (рис. За и б) [24]. Интегральное уменьшение отражения при аморфизации поверхности Ge, имплантированного ионами Ni<sup>+</sup> и O<sup>+</sup>, было зарегистрировано в работах [23] и [25], соответственно. Отметим также, что образование слоя PGe вызывает интенсивное рэлеевское рассеяние света, приводящее к потемнению образца, получившее название в литературе "чёрный Ge", также являющееся причиной пониженного оптического отражения [26].

Как следует из рис. 6, спектральные зависимости оптического отражения для слоёв Ag:PGe, полученных при  $T_{\text{substr}} = 25-200$ °C, практически совпадают, что ожидаемо, поскольку d нанонитей Ge различаются не очень сильно. Однако уже при  $T_{\text{substr}} = 300^{\circ}\text{C}$  происходит повышение интенсивностей полос с максимумами 276 и 820 нм, что указывает на частичную кристаллизацию слоя Ag:PGe. При  $T_{\text{substr}} = 400$ °C спектр отражения образца максимально приближен к исходной подложке c-Ge, что, по мнению авторов работ [13-16], указывает практически на полную кристаллизацию имплантированного другими типами ионов слоя Ge.

ВАХ образцов, полученных имплантацией ионами Ag<sup>+</sup> подложек c-Ge при различных значениях  $T_{\text{substr}}$ , приведены на рис. 7. Из рисунка видно, что с ростом  $T_{\mathrm{substr}}$  происходят изменения кривых ВАХ. Как видно из положительной ветви, ток начинает расти быстрее при одинаковом приложенном напряжении с ростом  $T_{\text{substr}}$ , тогда как отрица-

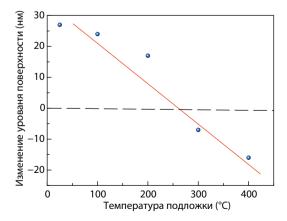


Рис. 5. Зависимость изменения уровня имплантированной поверхности Ag:PGe относительно подложки c-Ge от  $T_{\rm substr}$ 

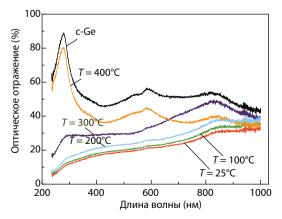
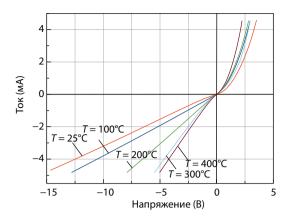


Рис. 6. Спектры оптического отражения подложки с-Ge и образцов Ag:PGe, сформированных ионной имплантацией при различных значениях  $T_{
m substrate}$ 



**Рис.** 7. Вольт-амперные характеристики для подложки *c*-Ge и образцов Ag:PGe, сформированных ионной имплантацией при различных значениях  $T_{\text{substr}}$ 

тельная ветвь начинает резко падать по напряжению для фиксированных значений тока. Как обсуждалось ранее в работе [18], все наблюдаемые кривые ВАХ качественно соответствуют типичному поведению зарядов на границе структуры барьера Шоттки, но несколько различаются по зависимостям ВАХ. Очевидно предполагать, что в результате имплантации при различных  $T_{
m substr}$  изменяется проводимость электрических носителей тока через барьер Шоттки. Для образцов, сформированных при более высоких значениях  $T_{\text{substr}}$ , требуется прикладывать меньшее напряжение для преодоления электрическими носителями потенциального барьера Шоттки, что может быть использовано на практике, например, в анодах ионно-литиевых батарей для повышения эффективности и скорости их электрической зарядки аккумуляторов.

Дополнительно была проведена экспериментальная оценка поверхностного сопротивления образцов (R) в зависимости от  $T_{\mathrm{substr}}$  при ионной имплантации. На рис. 8 приведены кривые изменения R для имплантированных поверхностей и обратной стороны подлодки c-Ge для различных значений  $T_{\rm substr}$ . Как следует из предоставленных диаграмм, с ростом  $T_{\mathrm{substr}}$ для обоих случаев наблюдается снижение поверхност-

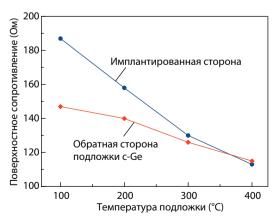


Рис. 8. Поверхностное сопротивление образцов Ag:PGe, измеренное на имплантированной и обратной сторонах подложки с-Ge, в зависимости от  $T_{
m substr}$ 

ного сопротивления. Для имплантированного слоя это может объясняться удалением радиационных дефектов, а также уменьшением диаметров нанонитей при сохранении на них слоя серебра, и, как следствие, повышения электрической проводимости, что согласуется с данными, приведёнными на рис. 7. Причина понижения *R* неимплантированной стороны, видимо, заключается в снижении количества механических дефектов, созданных при изготовлении подложек, в результате термического отжига во время проведения ионной имплантации.

#### Заключение

В данной работе обсуждались экспериментальные исследования подложек с-Ge, имплантированных ионами  $^{108}{
m Ag}^{+}$  при различных значениях  $T_{
m substr} = 25-400 {\rm ^{\circ}C}$ . Было показано, что в результате ионной имплантации при  $T_{\text{substr}} = 25 - 300$ °C на поверхности c-Ge формируется аморфный пористый слой Ag:PGe губчатой структуры с нанонитями. При этом повышение  $T_{\mathrm{subst}}$  приводит к увеличению *d* нанонитей Ge от 16 до 24 нм. Установлено, что при  $T_{\text{substr}} = 400$ °C слои Ag:PGe не образуются, поверхность подложки Ge оказывается ровной, однако, в приповерхностном слое присутствуют сферические наночастицы Ад. При этом по спектру отражения данного образца можно заключить, что после ионной имплантации поверхность характеризуется кристаллической структурой Ge. По зависимости изменения уровня имплантированной поверхности от  $T_{\mathrm{substr}}$ , можно заключить, что отсутствие PGe слоя при  $T_{\rm substr} = 400 ^{\circ}{\rm C}$  обусловлено эффективным ионным распылением поверхности образца.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант No. 19-79-10216) и Министерством науки и высшего образования РФ.

#### Литература

- 1. Rojas E.G., Hensen J., Carstensen J., Föll H., Brendel R.: RCS Transactions 33, 95-102 (2011)
- 2. Nowak D., Turkiewicz M., Solnica N.: Coatings 9, 120-1-120-11 (2019)
- 3. Liu X., Wu X.-Y., Chang B., Wang K.-X.: Energy Storage Mater. 30, 146-169 (2020)
- 4. Evtugin V.G., Rogov A.M., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Kavetskyv T.S., Khalitov R.I., Stepanov A.L.: Vacuum 165, 320-323 (2019)
- 5. Koleva M.E., Dutta M., Fukata N.: Mater. Sci. Engineer. B 187, 102-107
- 6. Zegadi R., Lorrain N., Bodiou L., Guendouz M., Ziet L., Charrier J.: J. Opt. 23, 35102-1-35102-11 (2021)
- 7. Böttger R., Heinig K.-H., Bischoff L., Liedke B., Facsko S.: Appl. Phys. A 113, 53-59 (2013)
- 8. Cavalcoli D., Impellizzeri G., Romano L., Miritello M., Grimaldi M.G., Fraboni B.: Appl. Mater. Interfac. 7, 1699-16998 (2015)
- 9. Alkhaldi H.S., Tran T.T., Kremer F., Williams J.S.: J. Appl. Phys. 120, 213706-1-215706-11 (2016)
- 10. Thompson M., Magyar L., Corr C.: Sci. Reports 9, 10099-1-10099-9 (2019)
- 11. Prucnal S., Zuk J., Hübner R., Duan J., Wang M., Pyszniak K., Drozdziel A., Turek M., Zhou S.: Materials 13, 1408-1-1408-10 (2020)

- 12. Rogov A.M., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Stepanov A.L.: Composit. Comm. 19, 6-10 (2020)
- 13. Holland O.W., Appleton B.R., Narayan J.: J. Appl. Phys. 54, 2295-2301 (1983)
- 14. Wilson I.H.: J. Appl. Phys. **53**, 1698–1705 (1982)
- 15. Ottaviano L., Verna A., Grossi V., Parisse P., Piperno S., Passacantando M., Impellizzeri G., Priolo F.: Surf. Sci. 601, 2623-2627 (2007)
- 16. Bischoff L., Pilz W., Schmidt B.: Appl. Phys. A 104, 1153–1158 (2011)
- 17. Степанов А.Л., Нуждин В.И., Рогов А.М., Воробьев В.В.: Формирование слоёв пористого кремния и германия с металлическими наночастицами, Казань: ФИЦ КазНЦ РАН, 2019.
- 18. Stepanov A.L., Farrakhov B.F., Fattakhov Ya.V., Rogov A.M., Konovalov D.A., Nuzhdin V.I., Valeev V.V.: Vacuum 186, 110060-1-110060-5 (2021)
- 19. Gärtner K., Jöhrens J., Steinbach T., Schnohr C.S., Ridgway M.C., Wesch W.: Phys. Rev. B 88, 224106-1-224106-9 (2011)

- 20. Kim J.C., Cahill D.G., Averback R.S.: Surf. Sci. 574, 175-180 (2005)
- 21. Donovan T.M., Spicer W.E., Bennett J.M., Ashley E.J.: Phys. Rev. B 2, 397-413 (1970)
- 22. Liu H., Li S., Sun P., Yang X., Liu D., Ji Y., Zhang F., Chen D., Cui Y.: Mater. Sci. Semicond. Processing 83, 58-62 (2018)
- 23. Bhatia K.L., Singh P., Singh M., Kishore N., Mehra N.C., Kanjilal D.: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 94, 379-387 (1994)
- 24. Stepanov A.L., Rogov A.M.: Optics Comm. 474, 126052-1-126052-4 (2020)
- 25. Zhang Q.-C., Kelly J.C., Kenny M.J.: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **47**, 257–262 (1990)
- 26. Schicho S., Jaouad A., Sellmer C., Morris D., Aimez V., Arès R.: Mater. Lett. 94, 86-88 (2013)

# Оптические свойства наночастиц Pt в SiO<sub>2</sub>, формируемых методом ионностимулированного осаждения

А. Л. Степанов, И. А. Файзрахманов

Отдел когерентной и нелинейной оптики, группа нанооптики и наноплазмоники, отдел радиационных воздействий на материалы, лаборатория радиационной физики

Настоящее исследование направлено на формирование новых типов наносистем, основанных на наночастицах Pt в матрице SiO<sub>2</sub> и изучение их оптических свойств. В работе была использована оригинальная методика ионно-стимулированного совместного осаждения металла и диэлектрика в вакууме. Методами электронной микроскопии и микродифракции показано, что в результате осаждения были синтезированы наночастицы Pt. Были определены оптические абсорбционные характеристики синтезированной композиционной наносистемы. Методом Z-сканирования установлено, что при лазерном зондировании наносекундными импульсами на длине волны 1064 нм проявляется положительное нелинейное оптическое поглощение, характеризуемое коэффициентом равным 2.9·10<sup>-7</sup> м/Вт.

#### Введение

Поиск новых типов оптических функциональных композиционных наноматериалов является одной из приоритетных задач современной науки и технологии. Среды с металлическими наночастицами, в частности наночастицами Рt (НП), демонстрируют многообразие свойств, которые успешно могут быть использованы в различных приложениях [1]. Интерес к Рt, особенно в его дисперсной форме, являющейся одним из самых химически-инертных металлов, возник достаточно давно. Pt практически нерастворима в кислотах и щелочах, за исключением царской водки, при этом активно вступает в химическую реакцию с Вг. НП являются эффективным катализатором многих химических реакций и поэтому широко используются в промышленности [2]. Например, можно упомянуть реакции присоединения Н2 к ароматическим соединениям при комнатной температуре и атмосферном давлении [3]. Особое внимание вызывает использование НП для биомедицинских приложений [4].

Помимо проявления химических каталитических свойств Pt, диэлектрические среды с НП представляют интерес с точки зрения их использования в нелинейнооптических устройствах, например [5–8]. Однако, имеющиеся к настоящему времени публикации по нелинейным свойствам Pt ограничены исследованиями НП, синтезированными в основном химическими способами в жидких растворах или полимерах [5–7]. Исключением, по-видимому, является только работа [8], в которой НП были сформированы в матрице сапфира при помощи физического метода имплантации ионами Pt<sup>+</sup>. В настоящей работе рассматриваются оптические свойства НП, сформированные в твёрдотельной стеклянной матрице (SiO<sub>2</sub>) по технологии синтеза наноматериалов методом ионно-стимулированного осаждения.

#### Методика эксперимента

На практике известны разнообразные физические способы формирования металлических наночастиц, такие как ионная имплантация, лазерная абляция, испарение в вакууме, магнетронное распыление и др., каждый из которых имеет определённые преимущества и недостатки. В предлагаемой работе также рассматривается физическая технология по синтезу НП в объёме диэлектрической матрицы. Особенность данной технологии заключается в ионно-стимулированном совместном осаждении металла Pt и SiO<sub>2</sub> в среде инертного газа. Данный подход был ранее предложен и успешно апробирован при изготовлении тонких углеродных наноструктурированных плёнок, легированных примесью металлов [9]. Основная идея данной технологии заключается в осаждении на подложку выбранного материала из мишеней, облучаемых и одновременно распыляемых низкоэнергетичными ионами инертного газа.

Для синтеза НП была использована вакуумная установка по ионно-стимулированному осаждению тонких плёнок с ионным источником типа Кауфмана. Композиционная плёнка  $SiO_2$  с НП формировалась путём распыления ионами  $Xe^+$  составной мишени из  $SiO_2$  с навесками из платины. Осаждение плёнки проводилось на кварцевую подложку в вакууме  $10^{-2}$  Па. В работе был использован следующий режим: энергия ионов  $Xe^+ - 1$  кэВ, плотность тока в ионном пучке 100 мкА/см² и длительность осаждения 10 мин. В результате была получена оксидная плёнка с НП толщиной L=150 нм.

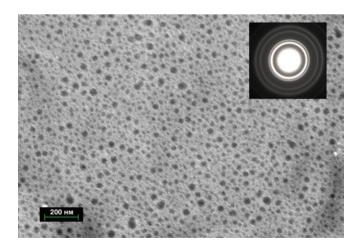
Структура композиционных плёнок исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Auriga (Carl Zeiss), а для анализа микродифракции был использован просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) Libra 120 (Carl Zeiss). Спектры оптического пропускания

были измерены на спектрометре AvaSpec-2048 (Avantes) в спектральном диапазоне от 250 до 1125 нм.

Для измерения нелинейно-оптического поглощения слоёв Pt:SiO<sub>2</sub> был использован однолучевой метод Z-сканирования, подробно описанный в работе [10]. Данный метод позволяет определять независимо нелинейный показатель преломления и коэффициент нелинейного поглощения. В работе была использована оригинальная установка, подробно описанная в работе [11]. В настоящем эксперименте в качестве источника зондирующего излучения использовался лазер LQ-129 на кристалле YAG:Nd (Solar). Длительность импульсов лазерного излучения составляла  $\tau = 12$  нс. Измерения проводились на длине волны 1064 нм при энергии излучения в импульсе E = 4 мкДж. Для исключения влияния тепловых эффектов на результаты измерений, частота следования импульсов не превышала 10 Гц. Лазерный пучок фокусировался линзой с фокусным расстоянием f = 18 см, что соответствовало радиусу перетяжки  $\omega_0 \approx 30$  мкм. Оптические сигналы (опорного и прошедшего через образец) регистрировались фотодиодами и измерялись двухканальным аналогово-цифровым преобразователем Leard E20-10. Значение нормированного пропускания T(z)(координата г отсчитывается относительно положения фокуса линзы) определялось отношением сигналов с соответствующих фотодиодов, и усреднялось в каждой точке по измерениям для 1000 импульсов лазера.

#### Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведено СЭМ-изображение поверхности образца  $Pt.SiO_2$ , сформированного методом ионно-стимулированного осаждения. Из рисунка видно, что матричный слой  $SiO_2$  (светло-серой окраски) имеет в своей структуре тёмные сферические включения, которые заметно отличаются от  $SiO_2$  по плотности вещества. Из возможных материалов с повышенной плотностью и различного химического

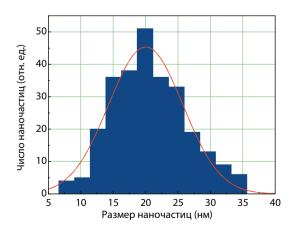


**Рис. 1.** СЭМ-изображение поверхности образца, полученного методом ионно-стимулированного осаждения Pt и  $SiO_2$ .

состава тёмные пятна можно интерпретировать как наночастицы силицидов Pt (PtSi,  $Pt_2Si$ , Pt3Si) или  $H\Pi$ . Как следует из гистограммы распределения данных наночастиц по размерам (рис. 2), полученных из рис. 1, средний размер наночастиц составляет 20 нм.

С целью определения фазового состава и структуры синтезированных наночастиц были проведены эксперименты по измерению микродифракции ионно-синтезированного образца Pt:SiO<sub>2</sub>. На вставке рис. 1 приведено изображение микродифракции, состоящей как из диффузных размытых колец, соответствующих матрице SiO2, так и тонких колец от тёмных сферических включений, наблюдаемых на СЭМ-изображениях (рис. 1). Сравнение значений межплоскостных расстояний, определённых из набора дифракционных колец (вставка, рис. 1) с общеизвестными литературными данными для Рt (табл. 1), позволяет сделать заключение о близости полученных значений для наночастиц в образце Pt:SiO<sub>2</sub> и характерных значений для Pt металла с ГЦК структурой. Это однозначно свидетельствует о формировании наночастиц платины в матрице SiO<sub>2</sub>. Постоянная решётки, полученная по экспериментальным данным, составила величину 0.39 нм, тогда как табличное значение для кристаллической решётки объёмного металла Pt равно 0.3916 нм [12].

На рис. 3 приведены спектры оптического пропускания образцов  $SiO_2$  и  $Pt:SiO_2$ . Из рисунка видно, что при наличии НП в слое  $SiO_2$  наблюдается заметное монотонное уменьшение интенсивности пропускания во всём видимом диапазоне спектра, которое наиболее выражено в области коротких длин волн (рис. 3, кривая 2), по сравнению с матрицей  $SiO_2$  (рис. 3, кривая 1). В отличие от наночастиц благородных металлов Au, Cu и Ag в  $SiO_2$ , для которых полосы селективного плазмонного поглощения (коллективные резонансные колебания электронов проводимости) находятся в видимой области спектра [13], для НП максимум плазмонного поглощения расположен в ультрафиолетовой области при  $\lambda_T \sim 215$  нм [14, 15]. Поэтому уменьшение пропускания в видимом диапазоне у образца  $Pt:SiO_2$  (рис. 3) объясняется по-



**Рис. 2.** Гистограмма распределения наночастиц по размерам в образце Pt:SiO<sub>2</sub>.

**Таблица 1.** Сравнение экспериментальных значений межплоскостных расстояний для НП  $d_{\rm exp}$ , полученных по картинам микродифракции (вставка рис. 1), с табличными  $d_{\rm ref}$  [12].

Радиус кольца (усл. ед.)	Отн. интенсивность	$d_{\mathrm{exp}}$ (HM)	$d_{\text{ref}}(\text{HM})$
6.9	Очень сильная	0.224	0.2261
7.9	Сильная	0.1957	0.1958
11.2	Сильная	0.138	0.1385
13.1	Сильная	0.118	0.1181

глощением электронами проводимости НП и вкладом длинноволнового крыла широкой полосы плазмонного поглощения НП, который наблюдается в области прозрачности  $SiO_2$  от 260 и до 1125 нм.

С целью получения информации о нелинейнооптическом поглощении композитной плёнки Pt:SiO<sub>2</sub> было измерено нормализованное пропускание T(z) [10]. Экспериментальная зависимость T(z) для стекла с НП на длине волны зондирующего излучения лазера 1064 нм представлена на рис. 4. Как видно из рисунка, кривая T(z) имеет форму колокола, обращённого вершиной вниз с минимумом вблизи z = 0, что свидетельствует о наличии нелинейного положительного поглощения в Pt:SiO<sub>2</sub>. Нелинейное поглощение в матрице SiO<sub>2</sub> без НП при заданных условиях эксперимента не наблюдается. В отдельных случаях материалов с металлическими наночастицами подобный вид кривой T(z) может быть также обусловлен появлением в образце оптического пробоя, возникающего из-за разрушения МН за счёт их локального перегрева и плавления под действием мощного лазерного излучения. При этом уменьшение T(z) при приближении к фокусу (z = 0) будет вызвано увеличением вклада от релеевского рассеяния лазерного излучения на локальной области оптического пробоя, т.е. когда диаметр лазерного пучка становится сравнимым с размером повреждённой области. Однако в экспериментах при различных энергиях зондирующего излучения было установлено, что разрушение НП в исследуемом образце происходит только при энергии в импульсе, превышающей значение 6 мкДж (вблизи перетяжки лазерного пучка), что в полтора раза

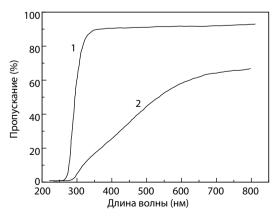


Рис. 3. Спектры оптического пропускания (1) SiO<sub>2</sub> и (2) образца Pt:SiO<sub>2</sub>.

больше используемого излучения для измерения T(z) (рис. 4). Таким образом, наблюдаемое в настоящем эксперименте уменьшение T(z) при E=4 мкДж в импульсе на длине волны 1064 нм (рис. 4) обусловлено эффектом нелинейного положительного поглощения (оптического ограничения) непосредственно в НП, синтезированных в SiO<sub>2</sub>.

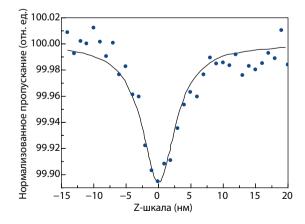
Зависимость T(z) как функции положения образца относительно фокуса линзы при Z-сканировании в схеме без диафрагмы при нелинейном поглощении имеет следующий вид [10]:

$$T(z) = 1 - \frac{I_0' L_{\text{eff}} \beta}{1 + z^2 / z_0^2},$$
 (1)

где  $I_0'$  — максимальное значение интенсивности лазерного излучения на его оси в перетяжке (z=0),  $L_{\rm eff}$  — эффективная толщина композитной плёнки  ${\rm Pt:SiO}_2$ , которая выражается как  $L_{\rm eff}=(1-\exp(-\alpha L)/\alpha$  (для коэффициента линейного поглощения  $\alpha$  на длине волны лазерного излучения,  $\beta$  — коэффициент нелинейного поглощения,  $z_0$  — дифракционная длина. Для гауссова пучка величина  $I_0'L_{\rm eff}$  определяется как

$$I_0' L_{\text{eff}} = \frac{1 - \exp(-\alpha L)}{\alpha \pi^{3/2} \sqrt{2} \omega_0^2 \tau} E, \qquad (2)$$

где т –длительность импульса (т = 12 нс),  $\omega_0$  = 30 мкм – размер пучка в перетяжке, E – энергия в лазерном импульсе. Оптическое поглощение  $\alpha$ , обусловленное наличием НП в SiO<sub>2</sub>, на длине волны 1064 нм было определено путём сравнения ослабления лазерного излучения плёнками SiO<sub>2</sub> и Pt:SiO<sub>2</sub> равной толщины при малой интенсивности лазерного излучения, и соответствующее значение для  $\alpha$  составило (1.7±0.1)·10<sup>4</sup> см<sup>-1</sup>. Результат аппроксимации экспериментальных данных T(z) по формуле (1) также представлен на рис. 4. Наилучшая аппроксимация кривой T(z) достигается для значения  $\beta$  = 2.9·10<sup>-7</sup> м/Вт.



**Рис. 4.** Изменение T(z) в композитной плёнке  $Pt:SiO_2$  в зависимости от её положения относительно фокуса линзы (z=0) при Z-сканировании по схеме без диафрагмы (точки) и расчётная аппроксимация T(z) по формуле (1) (линия).

Полученное значение в оказалось достаточно близким к величинам нелинейного поглощения в композиционных материалах, содержащих наночастицы благородных металлов, при зондировании лазерным излучением вдали от области поверхностного плазмонного резонанса [16].

#### Заключение

В настоящей работе была предложена и апробирована нанотехнология синтеза композиционных материалов на основе диэлектрической матрицы SiO<sub>2</sub>, содержащей НП, основанная на использовании техники ионностимулированного осаждения. Обнаружен эффект оптического ограничения для композиционной плёнки SiO<sub>2</sub> с НП на длине волны 1064 нм вдали от плазмонного поглощения НП при наносекундной длительности импульса зондирующего лазерного излучения. Коэффициент нелинейного поглощения, определённый из аппроксимации экспериментальной зависимости нормированного пропускания, равен  $\beta=2.9\cdot10^{-7}$  м/Вт.

#### Благодарности

Авторы выражают благодарность А.Н. Голубеву и С.И. Никитину из КФУ за помощь в проведении нелинейнооптических измерений. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

- 1. Stepanov A.L., Golubev A.N., Nikitin S.I.: Rev. Adv. Mater. Sci. 38, 160-175 (2014)
- 2. Ahmadi T.S., Wang Z.L., Green T.C., Henglein A., El-Sayed M.A.: Science 272, 1924-1925 (1996)
- 3. Sakthivel C., Keerthana L., Prabha I.: Johnson Matthey Technol. Rev. **63**, 122–133 (2019)
- 4. Jevaraj M., Gurunathan S., Qasim M., Kang M.-H., Kim J.-H.: Nanomaterials 9, 1719-1-1719-41 (2019)
- 5. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Kamalov S.R., Kodirov M.K., Usmanov T.: J. Phys. D: Appl. Phys. 34, 1602-1611 (2001)
- 6. Gao Y., Zhang X., Li Y., Liu H., Wang Y., Chang Q., Jiao W., Song Y.: Opt. Comm. 251, 429-433 (2005)
- 7. Ganeev R.A., Suzuki M., Baba M., Ichihara M., Kuroda H.: J. Appl. Phys. 103, 63102-1-63102-7 (2008)
- 8. Can-Uc B., Rangel-Rojo R., Pena-Ramires A., de Araujo C.D., Baltar H.T., Crespo-Sosa A., Garcia-Betancourt M.L., Oliver A.: Opt. Express **24**, 259885-1–259885-11 (2016)
- 9. Faizrakhmanov I.A., Bazarov V.V., Stepanov A.L., Khaibullin I.B.: Semiconductors 40, 414-419 (2009)
- 10. Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T., Hagan D.J., Van Stryland E.W.: IEEE J. Quant. Elect. 26, 760-769 (1990)
- 11. Golubev A.N., Nikitin S.I., Smirnov M.A., Stepanov A.L.: J. Phys.: Conf. Ser. **324**, 12038-1–12038-6 (2011)
- 12. Миркин Л.И.: Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Государственное издательство физикоматематической литературы, 1961.
- 13. Kreibig U., Vollmer M.: Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer, 1995.
- 14. Johnson R.C., Li J., Hupp J.T., Schatz G.C.: Chem. Phys. Lett. 356, 534-540 (2002)
- 15. Salem M.A., Bakr E.A., El-Attar H.G.: Spectroscopic Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 188, 155-163 (2018)
- 16. Stepanov A.L.: Rev. Adv. Mater. Sci. 27, 115–145 (2011)

# **Цифровое** устройство для измерения поверхностного сопротивления четырёхзондовым методом

Д. А. Коновалов, В. И. Нуждин, А. Л. Степанов

Лаборатория физического приборостроения, лаборатория радиационной физики, группа нанооптики и наноплазмоники

Спроектирована и создана цифровая измерительная система для определения поверхностного сопротивления различных материалов четырёхзондовым методом, построенная на базе персонального компьютера, внешнего программно-управляемого источника-измерителя, а также промышленной зондовой головки. Разработано соответствующее программное обеспечение для управления, сбора, обработки и визуального представления накопленной информации. Работа системы продемонстрирована на оценках поверхностного сопротивления слоёв пористого германия, сформированных имплантацией ионами серебра при различных значениях температуры облучаемой подложки монокристаллического германия.

#### Введение

При изучении свойств поверхности различных тонкоплёночных материалов, в частности сформированных при ионной имплантации [1], одними из ключевых параметров характеризации электропроводности являются их поверхностное электрическое (R) и удельное  $(\rho)$  сопротивления. Данные величины отражают отклик подвижных заряженных носителей на внешнее приложенное электрическое поле. На практике для определения R и р применяется четырёхзондовый метод с использованием соответствующего измерительного устройства [2]. Ранее в работе [3] была предложена, разработана и изготовлена оригинальная установка для определения электрофизических характеристик тонкоплёночных образцов четырёхзондовым методом с использованием стандартизированной зондовой головки, обеспечивающая высокую точность измерений. При этом значения R и  $\rho$  на данной установке можно рассчитать только вручную по экспериментальным значениям напряжения (U) и тока (J), отображаемым на соответствующих индикаторах. Кроме того, светоизолирующая конструкция узла зондовой головки затрудняет точное позиционирование образцов на крепёжном столике относительно измерительных зондов.

Для автоматизации процесса измерения U и J было разработано новое цифровое измерительное устройство на современной элементной базе, работающее под управлением оригинального специализированного программного обеспечения. На базе нового цифрового устройства, персонального компьютера, промышленной зондовой головки была создана новая цифровая измерительная система (ЦИС) для определения R и  $\rho$  четырёхзондовым методом. Дополнительно, для облегчения позиционирования образца в узел зондовой головки был интегрирован оптический USB-эндоскоп, для вывода и сохранения изображения на персональный компьютер.

При конструировании устройств автоматизации измерений физических величин широко применяются специализированные микросхемы. В настоящее время производители выпускают большой ассортимент подобных микросхем, отличающихся разрядностью аналого-цифровых преобразователей (АЦП), быстродействием и количеством дополнительных интегрированных цифровых и аналоговых узлов. Одной из таких микросхем, отличающихся высокой степенью интеграции, является микросхема ADS1220 компании Texas Instruments (USA). При относительно невысокой коммерческой стоимости, в ней содержатся узлы, необходимые для осуществления высокоточных физических измерений такие, как 24-х разрядный сигмадельта АЦП, аналоговые коммутаторы, программируемый масштабный усилитель, источник опорного напряжения и два программируемых источника тока.

В настоящей работе показано, как на основе специализированной микросхемы ADS1220 можно изготовить устройство для ЦИС — программно-управляемый источник-измеритель U и J для определения R и  $\rho$  четырёхзондовым методом.

#### Программно-управляемый источник-измеритель

Структурная схема созданного устройства приведена на рис. 1. Программируемый контроллер Arduino Nano осуществляет низкоуровневое взаимодействие по шине SPI с микросхемой ADS1220 и обеспечивает внешний доступ к её ресурсам по протоколу RS232 через порт USB. Контакты 1, 2, 3, 4 измерительной зондовой головки располагаются вдоль прямой линии на поверхности образца. Программируемые источники J IDAC1, IDAC2 микросхемы ADS1220 через сопротивление RI и выводы REFP, REFN подключаются к токовым контактам (1, 4) зондовой головки. Входы AIN2, AIN3 образуют канал измерения напряжения на потенциальных контактах (2,

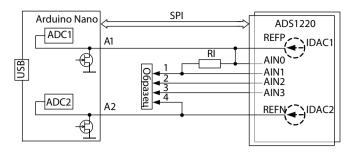


Рис. 1. Структурная схема разработанного источника-измерителя.

3) зондовой головки. Входы AIN0, AIN1 образуют канал измерения тока J, протекающего через токовые контакты (1, 4) зондовой головки. Величина J вычисляется по падению U, измеренному на сопротивлении  $R_{\rm I}$ . Изменение направления J через зондовые контакты 1, 4 осуществляется по мостовой схеме путём подсоединения одного из этих контактов к общему проводу. Для упрощения и удешевления конструкции устройства в качестве нижних ключей моста использованы внутренние полевые транзисторы выводов А1 и А2 программируемого контроллера. С помощью АЦП микроконтроллера, использующего аналоговые каналы ADC1 и ADC2, осуществляется контроль режима работы источников J IDAC1, IDAC2. Если источник J находится в режиме стабилизации, то U на его выходе не превышает 2.2 В.

Печатная плата разработанного устройства, показанная на рис. 2, была разработана в программной среде системы проектирования DipTrace и имеет размер 42×46 мм. Корпус устройства, спроектированный по принципу "спичечного коробка", распечатан на 3d-принтере и состоит из двух частей: внутреннего шасси и внешнего кожуха. На рис. 3 показано устройство со снятым внешним кожухом и присоединённым имита-

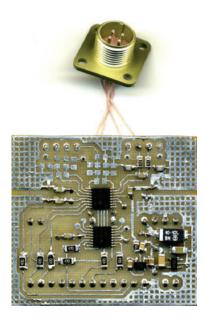


Рис. 2. Печатная плата разработанного устройства.

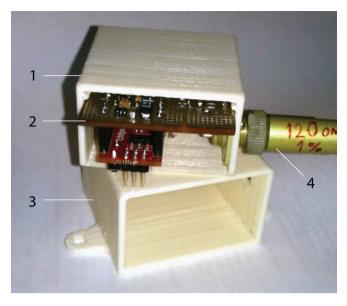


Рис. 3. Разработанное устройство со снятым внешним кожухом и присоединённым имитатором образца: 1 - внутреннее шасси, 2 - печатная плата устройства, 3 - внешний кожух с фланцами крепления, 4 – имитатор образца.

тором образца. Фланцы крепления корпуса устройства рассчитаны для крепления на платформу промышленного оптического микроскопа Микромед МС2, на базе которой собран узел перемещения четырёхзондовой головки. В корпус узла её крепления был интегрирован оптический USB-эндоскоп, оснащённый светодиодной

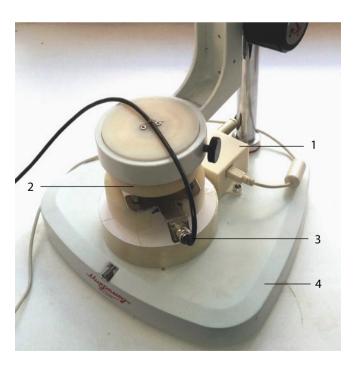


Рис. 4. Конструкция внешних узлов, входящих в состав ЦИС, в сборе: 1 – разработанное цифровое устройство в корпусе; 2 – корпус узла крепления промышленной четырёхзондовой головки; 3 – USB-эндоскоп; 4 – платформа оптического микроскопа Микромед МС2.

подсветкой, что помогает осуществлять позиционирование тонкоплёночных образцов и архивную фотофиксацию положения зондов на анализируемой поверхности при контроле на мониторе персонального компьютера. На рис. 4 приведена фотография готовой конструкции внешних узлов, входящих в состав ЦИС, подключаемых к персональному компьютеру.

# Программное обеспечение ЦИС

Для функционирования ЦИС были разработаны специальное программное обеспечение (СПО) и прикладное программное обеспечение (ППО).

СПО управляет работой модуля микроконтроллера разработанного источника-измерителя и обеспечивает выполнение следующих функций:

- приём и обработку управляющих директив по последовательному интерфейсу USB по протоколу RS-232;
- управление микросхемой ADS1220;
- предварительную цифровую обработку данных, поступающих от измерительных каналов - накопление с усреднением без экстремальных значений, конвертирование отсчётов АЦП в напряжение (мВ) с учётом коэффициента усиления и т.п.;
- передачу данных по запросу от ППО.

СПО создано и загружено в микроконтроллер в программной среде разработки Arduino. Набор управляющих директив, обрабатываемых СПО, позволяет управлять как отдельными узлами ADS1220, например, переключать каналы коммутатора входа, так и осуществлять последовательности действий по полному циклу измерений. В частности, средствами СПО в разработанном устройстве была реализована автоматическая коррекция постоянного смещения масштабного усилителя микросхемы ADS1220.

ППО, созданное в среде разработки LabView, выполняется на компьютере, работающем под управлением операционной системы Windows, и предназначено для сбора, окончательной обработки, визуализации и сохранения результатов измерения.

На рис. 5 представлена панель управления ППО на мониторе персонального компьютера. После запуска программы на выполнение в поле PictureBox в реальном масштабе времени транслируется изображение положения образца и зондов головки с видеокамеры эндоскопа (рис. 5, слева), а на индикаторы панели управления ППО в бесконечном цикле выводятся результаты измерений (рис. 5, справа).

При нажатии на экранную кнопку "Append Result" в генерируемую таблицу добавляется строка с названием образца "Label" и результатами измерений. Одновременно происходит сохранение кадра из поля "PictureBox" в графический файл. Окончание серии измерений завершается нажатием на кнопку "STOP&SAVE". Затем в появляющемся диалоговом окне будет предложено ввести или выбрать имя файла для сохранения таблицы в текстовом виде.

После завершения монтажных и отладочных работ с помощью специальной версии ППО и набора имитаторов образца были определены основные технические характеристики измерительных каналов разработанного устройства.

# Технические характеристики разработанного устройства

- Тип каналов измерения: дифференциальный;
- чувствительность канала измерения U: 0.1 мкВ;
- диапазон предельного измеряемого U:  $\pm 2$  B;

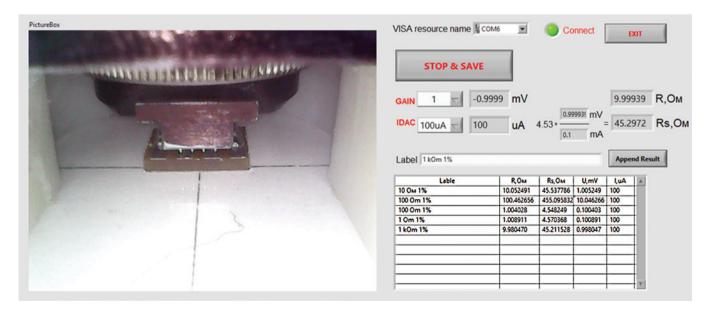


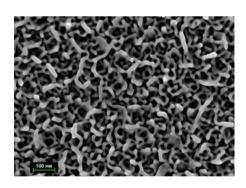
Рис. 5. Панель управления ППО.

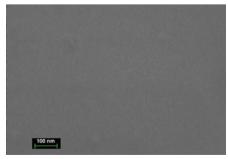
- диапазон установки источников J: 10–1500 мкА;
- точность установки J: 1%;
- чувствительность канала измерения J: 10 нА;
- время измерения одной точки: 3 секунды;
- питание: по кабелю USB.

# Экспериментальная апробация разработанного устройства

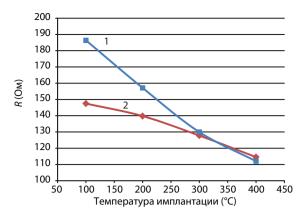
Для проверки функционирования цифрового устройства для измерения поверхностного сопротивления четырёхзондовым методом были использованы образцы пористого германия (PGe), сформированные имплантацией ионами  $^{108}{
m Ag}^{+}$  с энергией 30 кэВ, дозе  $1.3\cdot10^{16}$  ион/см $^{2}$  и плотности тока в ионном пучке 5 мкА/см<sup>2</sup> при различных значениях температуры облучаемой монокристаллической подложки c-Ge от 25 до 400°С. Дополнительные детали формирования образцов при ионной имплантации подробно описаны в сообщении данного сборника [4]. Электропроводность поверхностей образцов Ge (подвергнутой имплантации ионами Ag+, и обратной стороны) характеризовалась сопротивлением R, измеряемым четырёхзондовым методом при комнатной температуре. Типичные изображения образцов, наблюдаемых на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zaiss) приведены на рис. 6.

По результатам измерений была построена диаграмма (рис. 7) зависимости R от температуры подложки при ионной имплантации.





**Рис. 6.** Типичные СЭМ-изображения имплантированной (верх) и обратной (низ) поверхностей образца Ag:PGe



**Рис. 7.** Зависимость R имплантированной (1) и обратной (2) поверхностей образцов Ag:PGe от температуры подложки.

#### Заключение

Решена задача упрощения процедуры и автоматизации измерений R четырёхзондовым методом, поставленная во введении данной работы. Определены основные технические характеристики разработанного цифрового устройства. Работа устройства продемонстрирована на примере измерений R, выполненных на поверхностях подложек c-PGe и Ag:PGe.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ.

- Stepanov A.L.: Ion Implantation Synthesis and Optics of Metal Nanoparticles. Mauritius: Lambert Acad. Publ. 2018. 426 p.
- Поклонский Н.А., Белявский С.С., Вырко С.А., Лапчук Т.М.: Четырёхзондовый метод измерения электрического сопротивления полупроводниковых материалов. Минск: Белгосуниверситет 1998. 46 с.
- 3. Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Коновалов Д.А., Степанов А.Л.: Устройство для определения электрофизических характеристик образцов четырёхзондовым методом. КФТИ им. Е.К. Завойского 2018. Ежегодник, С. 90–92. Казань: ФИЦ КазНЦ РАН, 2019.
- 4. Степанов А.Л., Хантимеров С.М., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Рогов А.М., Коновалов Д.А., Гаврилова Т.Г.: КФТИ им. Е.К. Завойского. Ежегодник **21**, 97–103 (2022)

# Механизм увеличения параметра решётки тонких плёнок, формируемых методом ионностимулированного осаждения

Н. М. Лядов, И. А. Файзрахманов

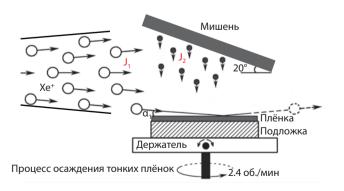
Отдел радиационных воздействий на материалы, лаборатория радиационной физики

Проведен анализ вероятных механизмов, приводящих к значительному повышению параметров кристаллической решётки нанокристаллических плёнок, формируемых методом ионно-стимулированного осаждения. Экспериментально установлено, что основным механизмом наблюдаемого эффекта является внедрение распылённых атомов в тонкую приповерхностную область осаждаемой плёнки. На примере плёнок никеля с использованием модели твёрдых шаров показано, что потока высокоэнергетичных распылённых атомов достаточно, чтобы вызвать наблюдаемое в эксперименте увеличение постоянной решётки нанокристаллической плёнки никеля.

#### Введение

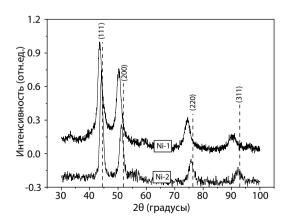
Для осаждения тонких плёнок широкого спектра материалов, в том числе и нанокомпозитных, часто используется метод ионного распыления. Создана экспериментальная установка с ионным источником типа Кауфмана, который позволяет получать пучки ионов инертных газов и азота диаметром 100 мм на выходе источника с энергией ионов 0.2-1.7 кэВ и плотностью ионного тока до 500 мкА см<sup>-2</sup> и углом расходимости 2°. В экспериментах по осаждению тонких плёнок в качестве рабочего газа, как правило, используется инертный газ Хе с чистотой 99.9%. Одной из важных особенностей реализованного нами метода осаждения является то, что поверхность растущей плёнки также подвергается ионному облучению, т.е. нами реализован так называемый метод ионностимулированного осаждения (ИСО). Схематично данный процесс изображён на рис. 1.

Нами был выполнен большой комплекс исследований структуры тонких нанокристаллических плёнок железа, никеля, ZnO и других материалов, сформированных методом ионно-стимулированного осаждения [1–3]. Установлено, что в зависимости от энергии распыляющих



**Рис. 1.** Схема процесса формирования тонких плёнок методом ИСО с использованием одного ионного источника, где  $J_1$  – поток ускоренных ионов ксенона,  $J_2$  – поток осаждаемых атомов.

ионов Xe<sup>+</sup> формируются нанокристаллические плёнки с параметром кристаллической решётки на 3% превышающие табличные значения, что ведёт, например, к уменьшению на порядок намагниченности насыщения плёнок Ni [3]. На рис. 2 приведены рентгенограммы в скользящей геометрии плёнок никеля, сформированных методом ИСО при двух энергиях распыляющих ионов  $Xe^+ - 1$  и 1.5 кэВ (Ni-1 и Ni-2). Для сравнения штрих-пунктирными линиями показаны стандартные положения рефлексов никеля для плоскостей (111), (200), (220) и (311). Видно, что полученные плёнки никеля имеют ГЦК структуру, но рентгеновские пики образца Ni-1 (E = 1 кэВ) заметно сдвинуты в область малых углов дифракции, что свидетельствует о повышенном значении постоянной решётки (3%). Отметим, что для поликристаллических материалов максимальная величина относительной деформации не превышает 0.1% и она ограничивается пластической деформацией или хрупким разрушением материала [4]. Оценка среднего размера кристаллитов с использованием формулы Дебая-Шеррера даёт величину ~11 и 13 нм соответственно для плёнок



**Рис. 2.** Рентгенограммы плёнок Ni-1 (E=1 кэВ) и Ni-2 (E=1.5 кэВ) толщиной 340–360 нм в скользящей геометрии. Штрих-пунктирными линиями показаны стандартные положения рефлексов никеля для плоскостей (111), (200), (220) и (311).

Ni-1 и Ni-2. На рентгенограммах плёнок Ni-1 и Ni-2 (они не приведены), снятых в геометрии Брегга, присутствуют только рефлексы (111) и (200). Величина интегральной интенсивности рефлексов (111) и (200) для плёнок Ni-1 и Ni-2 составляет ~94 и 6%, что свидетельствует о текстурированном росте плёнок.

В связи с представленными выше результатами возникает вопрос: каков механизм значительного повышения постоянных решёток тонких плёнок, осаждаемых методом ИСО? Цель данной работы — получить ответ на поставленный вопрос.

#### Результаты и их обсуждение

Мы полагаем, что, по крайней мере, два процесса могут приводить к увеличению постоянной решётки осаждаемой плёнки. Первый процесс связан с внедрением высокоэнергетичной части распылённых атомов мишени, которые имеют энергию порядка 1 кэВ. Второй процесс обусловлен имплантацией атомов отдачи за счёт облучения поверхности плёнки ионами Хе под скользящим углом падения (рис. 1).

Для того, чтобы установить вклад этих двух процессов, был проведён следующий эксперимент. Конструкция держателя образца позволяет наклонить образец (в эксперименте  $5^{\circ}$ ) по часовой стрелке относительно направления ионного пучка, и таким образом исключить влияние "скользящих" (поток  $J_1$ ) ионов  $Xe^+$ . Поэтому было проведено осаждение плёнки никеля с такими же параметрами осаждения (энергия ионов  $Xe^+$ , плотность ионного тока, время осаждения), но с наклоном подложки. Было установлено, что полученный образец имеет близкие структурные параметры с образцом Ni-1. Из этого следует, что основной вклад в увеличение постоянной решётки обусловлен процессом внедрения распылённых атомов мишени в приповерхностный слой осаждаемой плёнки.

Увеличение постоянной решётки и, соответственно, её объёма ( $\Delta V/V = 7.9\%$ ) может быть следствием либо захвата примесей в междоузельные позиции в процессе осаждения плёнок, либо принудительного "вбивания" атомов примеси и/или "домашних" атомов в междоузельные позиции. В качестве примеси во всех плёнках фиксируется углерод.

Для примера рассмотрим тонкие плёнки Ni. Оценим концентрацию атомов углерода в октараэдрических междоузлиях элементарной ячейки никеля, необходимую для наблюдаемого увеличения её объёма. Для оценки используем модель твёрдых шаров: атомный радиус углерода  $R_{\rm C}=0.077$  нм; атомный радиус никеля  $R_{\rm Ni}=0.124$  нм; диаметр  $D_{\rm r}$  октаэдрического междоузлия в ГЦК решётке Ni составляет  $D_{\rm r}=0.41D_{\rm Ni}$ . Оценки дают следующий результат: необходимая концентрация атомов углерода должна быть не менее 38 ат.%, что намного превышает экспериментально измеренную концентрацию углерода в образце.

Если рассматривать внедрение высокоэнергетичной части распылённых атомов как основную причину увеличения постоянной решётки, то основной вопрос сводится к следующему: достаточно ли "высокоэнергетичного" хвоста распылённых атомов, чтобы обеспечить наблюдаемые в эксперименте параметры структуры. Высокоэнергетичный хвост распределения распылённых атомов мы оцениваем величиной около 10%.

Известно, что при высокодозной ионной имплантации происходит существенное изменение профиля распределения имплантируемой примеси по глубине за счёт ионного распыления подложки. При этом профиль может быть описан следующим выражением:

$$N(x') = \frac{J}{\sqrt{2\pi}} \int_{0}^{t} \exp \frac{-(x' - vt' - R_{\rm p})^{2}}{2\Delta R_{\rm p}^{2}} dt', \qquad (1)$$

где J – плотность ионного тока; t – время имплантации; v – скорость распыления; глубина x' отсчитывается от первоначальной поверхности мишени,  $R_{\rm p}$  и  $\Delta R_{\rm p}$  – соответственно средний проекционный пробег и среднеквадратичный разброс пробегов имплантируемой примеси в мишени.

Переходя к новой переменной и к системе координат, движущейся вместе с распыляемой поверхностью x = x' - vt', получим:

$$N(x) = \frac{J}{v\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x-R_p}{\sqrt{2}\Delta R_p}}^{\frac{x+vt-R_p}{\sqrt{2}\Delta R_p}} \exp(-y^2) dy.$$
 (2)

Этим же подходом можно воспользоваться и в нашем случае. При напылении поверхность двигается в противоположную сторону и знак скорости её движения в выражении (2) необходимо заменить на противоположный. J в выражении (2) будет означать плотность потока частиц, составляющих высокоэнергетичную часть осаждаемых атомов. Скорость осаждения плёнок никеля v = 0.19 нм/с (11.33 нм/мин) соответствует потоку атомов никеля  $1.74 \cdot 10^{15}$  ат./с. "Высокоэнергетичная" часть потока атомов никеля составляет  $J = 0.1v = 1.74 \cdot 10^{14}$  ат./с. Оценка максимальной энергии осаждаемых атомов Ni даёт величину ~850 эВ. Согласно расчётам с помощью программного кода "SRIM" для  $E_{\rm max} = 850$  эВ параметры пробега ионов Ni в Ni имеют следующие значения:  $R_{\rm p}=1.12$  нм,  $\Delta R_{\rm p}=0.56$  нм. Интеграл (2) не берётся аналитически и необходимы численные расчёты. Но можно воспользоваться более простым методом оценки концентрации внедрённых атомов никеля в процессе осаждения (рис. 3).

Для этого профиль пробега аппроксимируем прямоугольником (рис. 3). Для этого случая очевидно, что:

$$N \cong \frac{Jt}{d} = \frac{J}{v} \,, \tag{3}$$

Рис. 3. Аппроксимация профиля пробега ионов прямоугольником.

Глубина (нм)

где N — концентрация внедрённых атомов никеля, которая не зависит от глубины, t — время осаждения, d — толщина плёнки. Для приведённых выше значений параметров v и J, N составляет порядка 10 ат.%.

Оценим концентрацию атомов никеля в октаэдрических междоузлиях ГЦК-структуры Ni (как это было сделано выше для оценки концентрации углерода), которые могут привести к наблюдаемому в эксперименте увеличению постоянной решётки:

- 1. Радиус атомов никеля  $R_{\rm Ni}=0.124$  нм; диаметр  $D_{\rm r}$  октаэдрического междоузлия в ГЦК-решётке Ni составляет  $D_{\rm r}=0.41D_{\rm Ni}=0.102$  нм. Соответственно, объём октаэдрического междоузлия  $V_{\rm r}=0.5267\cdot 10^{-3}$  нм³; объём атома никеля  $V_{\rm Ni}=8.074\cdot 10^{-3}$  нм³.
- 2. По данным рентгеноструктурного анализа объём элементарной ячейки плёнки никеля (a=0.3615 нм)  $V_1=47.24\cdot 10^{-3}$  нм³;  $V_0=43.61\cdot 10^{-3}$  нм³; увеличение объёма элементарной ячейки  $\Delta V_1=3.63\cdot 10^{-3}$  нм³; увеличение объёма элементарной ячейки при внедрении 1-го атома никеля в октаэдрическое междоузлие составит:

$$\Delta V_2 = V_{\rm Ni} - V_{\rm r} = 7.547 \cdot 10^{-3} \ {\rm Hm}^3, \ \Delta V_1 / \Delta V_2 = 0.48.$$

Составим уравнение:

[4 атома Ni (элементарная ячейка)]
$$X$$
 + [0.48 атома Ni (межузельный)] $X$  = 100%. (4)

Тогда атомная концентрация междоузельных атомов никеля составляет 10.7 ат.%. Из проведённой оценки

следует, что интенсивности потока высокоэнергетичных распылённых атомов достаточно, чтобы вызвать наблюдаемое в эксперименте увеличение постоянной решётки нанокристаллической плёнки никеля.

Подчеркнем, что необходимым условием увеличения постоянной решётки тонкой плёнки является малый размер её кристаллитов. В случае поликристаллических плёнок с большим размером кристаллитов максимальная величина упругой деформации составляет не более нескольких десятых процента! И это связано с наличием протяжённых дефектов — дислокаций. При превышении предела упругой деформации происходит пластическая деформация из-за движения дислокаций. В случае наноразмерных кристаллитов, как мы полагаем, этот механизм либо не работает, либо затруднён, так как протяжённые дефекты "прикреплены" к поверхности нанокристаллита.

#### Заключение

Проведён анализ возможных механизмов, приводящих к значительному повышению параметров кристаллической решётки нанокристаллических плёнок, формируемых методом ионно-стимулированного осаждения. Экспериментально установлено, что основным механизмом наблюдаемого эффекта является внедрение распылённых атомов никеля в тонкую приповерхностную область осаждаемой плёнки. На примере плёнок никеля с использованием модели твёрдых шаров показано, что потока высокоэнергетичных распылённых атомов достаточно, чтобы вызвать наблюдаемое в эксперименте увеличение постоянной решётки нанокристаллической плёнки никеля.

Работа выполнена в рамках Государственного задания КФТИ – ОСП ФИЦ КазНЦ РАН № АААА-А18-118041760011-2.

- Lyadov N.M., Bazarov V.V., Vagizov F.G. et al.: Appl. Surf. Sci. 378, 114–119 (2016)
- Lyadov N.M., Kashapov R.N., Vakhitov I.R. et al.: J. Phys.: Conf. Ser., 1058, 012077 (2018)
- 3. Лядов, Н.М., Базаров В.В.,. Вахитов И.Р. и др.: ФТТ **63**, 1687–1693 (2021)
- Уайэтт О., Дью-Хьюз Д.: Металлы, керамики, полимеры. Пер. с англ. под ред. Б.Я. Любова. Москва: Атомиздат, 1979.

# Исследование механоактированного глюконата кальция методом ЭПР в X- и W-диапазоне

М. М. Ахметов, Г. Г. Гумаров, Р. Б. Зарипов, В. Ю. Петухов

Отдел радиационных воздействий на материалы, лаборатория радиационной химии и радиобиологии; отдел химической физики, лаборатория спиновой физики и спиновой химии

Методом ЭПР в W-диапазоне изучен глюконат кальция, полученный при механоактивации. Спектры являются многокомпонентными и указывают на аксиальную симметрию парамагнитного центра и его ближайшего окружения. С использованием программного пакета Easyspin экспериментальные спектры были разложены на три компоненты. При интерпретации спектров предложено учитывать вклад от двух типов радикалов с различными g-факторами: радикалы на δ-глюконолактоне и радикалы, содержащие атом кальция. Параметры ЭПР-спектров, полученные в результате квантово-химических расчётов, качественно согласуются с экспериментальными.

#### Введение

Метод механоактивации является широко известным и признанным методом модификации структурного состояния соединений в твёрдой фазе, в том числе лекарственных препаратов. Механическое воздействие на вещество может служить источником многочисленных структурных превращений [1], таких как аморфизация, конформационные превращения, полиморфные переходы и т.п. [2], что может существенно повышать эффективность соответствующих препаратов. Механоактивация позволяет изменять реакционную способность и биологическую активность лекарственных веществ [3].

В качестве прекурсоров лекарственных соединений всё чаще применяются координационные соединения углеводов и их производных с металлами, являющиеся низкотоксичными веществами [4]. Было установлено [5, 6], что механохимическая обработка глюконата кальция в планетарной шаровой мельнице приводит к значительному повышению терапевтической эффективности при лечении ряда заболеваний, связанных с дефицитом кальция. Вместе с тем, структурные изменения, происходящие при механоактивации, были не до конца выяснены [7, 8]. Не была также окончательно установлена структура радикала, обнаруженная ранее методом ЭПР. Известно, что взаимодействие радикалов, возникающих при механоактивации, с компонентами окружающей среды может существенно влиять на их возникновение и стабилизацию [9]. Для выявления причин высокой терапевтической эффективности механоактивированного глюконата кальция и механизмов действия других солей глюконовой кислоты проведены биохимические и клинические испытания. Однако для улучшения технологии изготовления лекарственных препаратов необходимо применение широкого спектра физических методов исследования структурных преобразований. В этом отношении методы радиоспектроскопии являются наиболее чувствительными и информативными. Одним из таких методов является ЭПР-спектроскопия W-диапазона, применённая в настоящей работе.

## Методы исследования и образцы

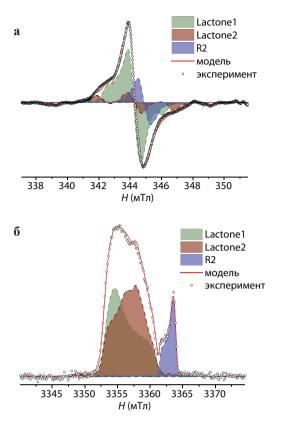
В качестве исходного материала был использован глюконат кальция производства Тюменского химикофармацевтического завода (ТХФЗ), который подвергался сушке в течение 3 часов методом выдержки в предварительном вакууме (или методом откачки форвакуумным насосом). Механоактивация образцов производилась на шаровой мельнице марки "ЛАИР" в Удмуртском ФИЦ УрО РАН. Обычную таблетированную форму глюконата кальция ТХФЗ подвергали механоактивации при различных режимах обработки. Во избежание нежелательных последствий, таких как образование новых загрязняющих соединений и окисление образцов, механоактивация проводилась в атмосфере Аг. При этом порошки были предварительно высушены в вакууме.

Спектры ЭПР были записаны в X- и W-диапазонах на спектрометрах серии Elexsys фирмы Bruker, оснащённых криостатом Oxford, позволяющим варьировать изменение температуры в интервале от 4.2 до 330 К.

Квантово-химический расчёт геометрического и электронного строения различных фрагментов глюконата кальция был проведён с использованием программы Огса. Пространственное и электронное строение молекулярных фрагментов было рассчитано при оптимизации всех геометрических параметров. Неэмпирические вычисления были проведены с учётом электронной корреляции методами функционала плотности (DFT) [10, 11] с использованием различных обменно-корреляционных функционалов и базисных наборов. Вычисления проводили неограниченным методом Кона-Шэма (UKS). Результаты, наиболее согласующиеся с экспериментом, были получены при расчётах с использованием функционала TPSS и базисного набора сс-рVDZ.

# Результаты исследований

Ранее для установления структуры радикалов, образующихся при механохимической активации глюконата



**Рис. 1.** ЭПР-спектры **а** X-band  $T=300~{\rm K}$  и **6** W-band  $T=80~{\rm K}$  образца МАКГ и вклады радикалов.

кальция, в работе [12] использовали импульсное ЭПР (ESSEM, ENDOR) и квантово-химические расчёты. Было рассмотрено несколько моделей радикалов для описания ЭПР-спектров в X-диапазоне, согласно которым наиболее вероятной структурой радикала является радикал R2 ( $C_6H_{11}O_7Ca$ ), содержащий ион кальция. Неспаренный электрон данного радикала делокализован на атомах кальция и кислорода. Однако окончательные выводы о происхождении сигнала ЭПР не были сформулированы, так как экспериментальные данные можно было описать несколькими моделями.

Следует отметить, что ЭПР-спектр МАКГ в X-диапазоне (предполагался однокомпонентным) является асимметричным (рис. 1а), что может указывать на многокомпонентность и анизотропию g-фактора. В связи с этим было проведено дополнительное измерение в W-диапазоне в импульсном режиме, длительность 90°-импульса составляла 80 нс, температура 80 К (рис. 1б). Спектр ЭПР в W-диапазоне состоит из двух частей, каждая из которых обнаруживает анизотропию g-фактора. Наблюдается аксиальная симметрия, при этом для одной части  $g_{\parallel} > g_{\perp}$ , и наоборот для второй.

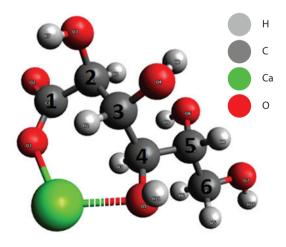
На первом этапе методами квантовой химии были получены параметры спектров ЭПР (g-фактор и СТВ) для радикала R2. Соответствующий спектр ЭПР был рассчитан с использованием программного пакета Easyspin [13]. Качественно этот спектр хорошо описывает высокополевую часть ЭПР-спектра W-диапазона. Следует

отметить, что R2 — это фрагмент молекулы глюконата кальция, образующийся при разрыве связи Ca-O и содержащий атом кальция (рис. 2). Квантово-химический расчёт для оставшегося ациклического фрагмента глюконат-аниона даёт значение анизотропного g-фактора, который не согласуется с экспериментом. Скорее всего, в порошковом состоянии образованный глюконат-анион переходит в радикальную форму дельта-глюконолактона ( $\delta$ -ГЛ). Таким образом, при механоактивации кальция глюконата моногидрата происходят молекулярные превращения, которые условно делят на несколько стадий: распад кристаллогидрата, деструкция межмолекулярных и внутримолекулярных связей.

Ранее было показано, что механоактивация кальция глюконата сопровождается незначительным образованием  $\delta$ -ГЛ, обусловленным деструкцией химической связи между кальцием и глюконовой кислотой. Приведённые выводы согласуются с данными, полученными методом ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Предварительные квантово-химические расчёты параметров ЭПР радикалов, образующихся в δ-ГЛ при обрыве связей с одним из атомов водорода, дают удовлетворительное согласие с экспериментальными данными. Наиболее подходящими для описания спектра в W-диапазоне являются радикалы на атомах углерода С4 (Lactone1) и С5 (Lactone2), образующиеся при обрыве связи С-Н. Значения g-фактора для таких радикалов отличаются от R2 на такую величину, что их совместный вклад хорошо описывает экспериментальный спектр ЭПР в W-диапазоне. Как следует из квантово-химических расчётов (рис. 3), неспаренный электрон на молекуле δ-ГЛ имеет заметно большую степень делокализации. Это, в свою очередь, приводит к большей стабильности радикала и, соответственно, большей его концентрации.

Разницу в значениях g-фактора (табл. 1) для x- и y-компонент можно связать с локализацией неспаренного электрона, так как видно, что для радикала R2 они равны. Количество радикала на  $\delta$ -ГЛ намного больше, чем для R2 (примерно в 10 раз). Среднее значение g-фактора составляет 2.005. Ион кальция, обладающий большим



**Рис. 2.** Структура радикала R2, предложенная в работе [12].

Таблица 1. Значения д-фактора и констант СТВ для радикалов в МАКГ.

Радикалы	$g\left(g_{x},g_{y},g_{z}\right)$	А (МГц)	$(A_{\rm iso1};A_{\rm iso2})$
R2	(2.0009, 2.0009, 2.0022)	6.2	0.0
Lactone 1	(2.0063, 2.0026, 2.0073)	-16.9	14.8
Lactone 2	(2.0030, 2.0073, 2.0049)	-12.7	-7.6

координационным числом, способен притягивать к себе другие ионы, что, вероятно, сказывается на изменении значений д-тензора для соответствующих радикалов.

Отметим, что ширина ЭПР-спектра в Х-диапазоне составляет около 10 Гс, а в W-диапазоне около 130 Гс. Такое различие в ширине спектров указывает, во-первых, на относительную малость сверхтонких взаимодействий неспаренных электронов радикалов, и, во-вторых, на анизотропию д-фактора. В случае рассматриваемых нами радикалов R2 и радикальных форм δ-ГЛ, ближайшими магнитными ядрами являются β-протоны с С-Н связями. Отсутствие сверхтонкого расщепления можно объяснить, если предположить, что торсионные углы между осью π-радикалов и направлением С-H связей близко к 90°. Согласно соотношению МакКоннела, в этом случае величина СТВ оказывается незначительной.

Если предполагать, что обнаруженный радикал R2 локализован на атоме кислорода (гидроксильном или карбоксильном), то он должен обладать высокой реакционной способностью, в том числе и способностью к быстрой рекомбинации. При этом известно, что стабильность радикалов связана с возможностью делокализации (распределения) неспаренного электрона, пространственным фактором (наличием атомов, закрывающих радикал), т.е. разветвлённостью структуры молекулы [9]. Такая разветвлённость может быть связана с тенденцией солей глюконовой кислоты образовывать ассоциаты как в жидком, так и в твёрдом состоянии. Очевидно, при механоактивации хотя и происходит разрыв межмолекулярных

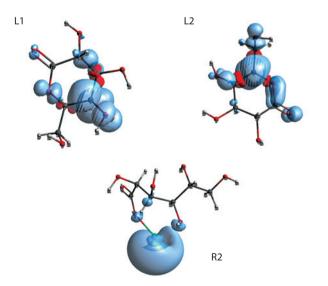


Рис. 3. Распределение спиновой плотности радикала δ-ГЛ (L1, L2) и R2.

водородных связей, которые формируют кристаллическую структуру, также происходит образование новых связей, что приводит к "лохматости", которая обуславливает стабильность радикала. Однако такие ассоциаты не могут препятствовать быстрой диффузии молекул жидкости к парамагнитному центру, что в конечном итоге приводит к его рекомбинации.

#### Выводы

Спектр ЭПР от МАКГ в W-диапазоне является трёхкомпонентным. Первая компонента соответствует радикалу со структурой R2 ( $C_6H_{11}O_7Ca^*$ ) – радикалу, содержащему ион кальция и образованному в результате разрыва связи Са-О, вторая и третья компоненты – остатку молекулы ГК, предположительно переходящему в б-глюконолактонрадикал. Неспаренный электрон на молекуле δ-ГЛ имеет заметно большую степень делокализации, что, в свою очередь, приводит к большей стабильности радикала и, соответственно, большей его концентрации. Связи, образованные в результате механоактивации, обеспечивают стабильность радикалов в порошковом состоянии, однако не препятствуют проникновению молекул воды к парамагнитному центру, который быстро рекомбинирует.

- 1. Boldyrev V.V.: J. Mat. Sci. 39, 5117-5120 (2004)
- 2. Езерский М.Л., Савицкая А.В.: Журнал физической химии 66, 3109-3114 (1992)
- 3. Boldyreva E.V., Boldyrev V.V.: Reactivity of Molecular Solids. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1999.
- 4. Shakhtshneider T.P., Kuznetsova S.A., Zamay A.S., Zamay T.N., Spivak E.A., Mikhailenko M.A., Malyar Yu.N., Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Boldyrev V.V.: Natural Product Research 30, 1382-1387 (2016)
- 5. Rybin D.S., Konygin G.N., Porsev V.E., Yelsukov E.P., Arsentyeva I.P., Boldyrev V.V.: Acta Physica Polonica A 126, 1014-1018 (2014)
- 6. Pat. US8877810B2 United States, Int.Cl. A61K 31/19, C07C 59/105: Konygin G.N., Strelkov N.S., Rybin D.S., Pozdeev V.V., Yelsukov E.P., Sharafutdinova D.R., Efremov Yu.Ya., Petukhov V.Yu., Gumarov G.G.: assignees Konygin G.N., Strelkov N.S., Rybin D.S.: Appl. No. 12/669907.
- 7. Kanunnikova O., Karban O., Aksenova V., Perevoschikova N., Mukhgalin V., Pechina E., Solovyev A., Ladyanov V.: J. Chem. Chem. Engineer. 1, 10-23 (2017)
- 8. Sepelak V., Düvel A., Wilkening M., Becker K., Heitjans P.: Chem. Soc. Rev. 421, 7507-7520 (2013)
- 9. Нонхибел Д., Уолтон Дж.: Химия свободных радикалов. Москва: Мир, 1977.
- 10. Hohenberg P., Kohn W.: Phys. Rev. B 136, 864-871 (1964)
- 11. Nagy A.: Phys. Rep. 298, 1-79 (1998)
- 12. Zaripov R.B., Aminova R.M., Salikhov K.M.: Appl. Magn. Reson. 35, 337-358 (2008)
- 13. Stoll S., Schweiger A.: J. Magn. Reson. 178, 42-55 (2006)
- 14. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э.: Магнитный резонанс и его применение в химии. Москва: Мир, 1970.

# Квантово-химические расчёты в исследовании конформации у-облучённого глюконата кальция

А. Р. Гафарова, Г. Г. Гумаров, М. М. Бакиров, Р. Б. Зарипов, М. Ю. Волков, В. Ю. Петухов

Отдел радиационных воздействий на материалы, лаборатория радиационной химии и радиобиологии; отдел химической физики, лаборатория спиновой физики и спиновой химии

Для описания экспериментальных спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) поликристаллического глюконата кальция (CaGluc $_2$ ·H $_2$ O), облучённого  $\gamma$ -квантами, были рассмотрены три типа радикалов. Спектры ЭПР в X- и Q-диапазонах частот были корректно описаны одним набором анизотропных параметров сверхтонкого взаимодействия и g-факторов, рассчитанных с использованием теории функционала плотности. Торсионные углы, полученные по данным ЭПР, согласуются с данными рентгеновской дифракции. Это указывает на возможность использования данного метода для конформационного анализа исследуемых соединений.

#### Введение

Глюконовая кислота находит множество применений в пищевой, металлургической и цементной промышленности, а также в фармацевтике. Это связано в основном с его слабокислым характером и сильной комплексообразующей способностью его различных депротонированных форм. Повышенная стабильность глюконатных комплексов по отношению к другим монокарбоновым кислотам (солям) чаще всего обусловлена присутствием спиртовых групп ОН рядом с карбоксилатом, приводящей к образованию пятичленных хелатных колец [1].

Среди прочих, глюконат кальция (II) (CaGluc<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) используется в качестве препарата для лечения заболеваний, связанных с дефицитом кальция. Интерес к исследованию данного соединения в последнее время был связан с разработкой механоактивированной модифицированной нанодисперсной аморфной формы глюконата кальция (МАКГ), эффективность лечения которой значительно выше. Предполагается, что повышение эффективности препарата может быть связано со стереохимическими изменениями молекулы глюконата кальция [2–5]. Однако, механоактивация часто сопровождается аморфизацией, что делает невозможным применение дифракционных методов. В связи с этим возникает необходимость поиска альтернативных методов исследования структуры и её изменений.

Ранее нами была показана возможность использования метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для исследования конформации глюконата кальция [6]. Так как исходный глюконат кальция не даёт ЭПР-сигнала, то для получения информации о системе в ней генерировались искусственные дефекты, имеющие парамагнитные свойства. Для генерации таких дефектов в нашей работе использовалось ионизирующее излучение. Исследования методом ЭПР показали, что при облучении глюконата кальция у-квантами возникают парамагнитные центры, устойчивые при комнатной температуре. Спектры ЭПР, полученные в X- и Q-диапазонах частот, обнаруживают

сверхтонкое расщепление и могут быть разложены на компоненты с различными параметрами сверхтонкого взаимодействия (СТВ).

Известно, что облучение многоатомных спиртов (соединений, близких по составу и строению к глюконатам) у-квантами приводит в основном к образованию свободных радикалов на атомах углерода в результате разрыва связи С-Н [7-9]. В связи с этим возникает возможность оценить величину торсионных углов между осью радикала и направлением связи С-Н на соседних атомах углерода, пользуясь соотношением МакКоннела. Кроме того, сопоставляя полученные параметры сверхтонкого взаимодействия со структурой глюконата кальция, выделенные компоненты спектра можно связать с вполне определёнными положениями в структуре молекулы CaGluc<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Однако при этом приходится делать упрощающие предположения, в частности, об изотропности д-фактора и параметров СТВ. В этом отношении более привлекательным является метод расчёта параметров ЭПР-спектра с использованием квантово-химических методов.

В свою очередь, такой подход был дополнительно простимулирован появлением нескольких недавних работ по исследованию глюконата кальция [10, 11]. Авторы провели независимые исследования кристаллической структуры монокристаллов глюконата кальция методом рентгеновской дифракции (РД), в том числе с применением синхротронного излучения. В нашем случае РД даёт информацию о торсионных углах, которая была использована для определения неизвестной константы в соотношении МакКоннела.

#### Материалы и методы

В качестве исходного материала был выбран порошок лабораторного глюконата кальция производства фирмы Sigma Aldrich. Образцы предварительно были облучены фотонами на гамма-терапевтическом аппарате Рокус с

источником <sup>60</sup>Со со средней энергией 1.25 МэВ. Выбор доз облучения был обусловлен, с одной стороны, необходимостью получения достаточно сильного сигнала ЭПР, с другой – отсутствием заметной деструкции материала под действием радиации. Итоговые дозы облучения составили 400, 600, 800 и 1000 Гр.

После облучения образцы помещали в кварцевые ампулы (внешний диаметр 5 мм). ЭПР-спектры были получены при комнатной температуре на спектрометре Bruker EMX Plus в X-диапазоне (9.3 ГГц) и на спектрометре Bruker Elexsys E580 в Q-диапазоне (34 ГГц) при различных мощностях СВЧ-поля. Использовались следующие параметры ЭПР-спектрометра: мощность микроволн 0.1 мВт, амплитуда модуляции 0.5 Гс, частота модуляции 100 кГц, постоянная времени 163 мс; время преобразования 63 мс, развёртка поля 100 Гс.

Спектры ЯМР были получены на спектрометре Avance 400 фирмы Bruker при комнатной температуре. Раствор глюконата кальция приготовлялся в дейтерированной воде в концентрации  $10\,$  ммоль/л и помещался в стандартную 5-мм пробирку. Несущая частота для ядер  $^{13}$ С была  $100\,$  МГц, длительность  $90^{\circ}$ -импульса –  $7.5\,$  мкс, ширина спектров  $^{13}$ С –  $22\,$  кГц, количество сканирований – 4096.

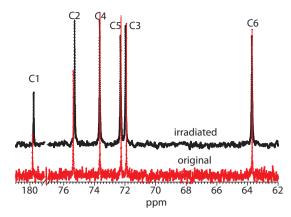
Расчёты методами квантовой химии были выполнены с использованием программного пакета ORCA [12, 13]. В данной работе мы использовали один из методов теории функционала плотности (DFT), а именно, неограниченный метод Кона-Шема. Использовался meta-GGA функционал (TPSS) [14] и базис сс-рVDZ [15]. Полученные в результате квантово-химического расчёта параметры СТВ и g-фактора использовались для разложения экспериментальных спектров ЭПР с использованием функции Реррег программы EasySpin [16]. Моделирование осуществлялось одновременно для X- и Q-диапазонов частот с одним набором g-факторов и параметров сверхтонкого взаимодействия.

## Результаты и обсуждение

Экспериментальные спектры ЯМР и ЭПР глюконата Ca(II)

<sup>13</sup>С ЯМР-спектры исходного глюконата кальция и облучённого дозой 1000 Гр представлены на рис. 1. Наблюдаемые незначительные сдвиги линий как в сторону слабых, так и в сторону сильных полей не превышают 0.1 ррт. Это позволяет предполагать, что облучение у-квантами вплоть до 1000 Гр не приводит к существенной деструкции молекулы.

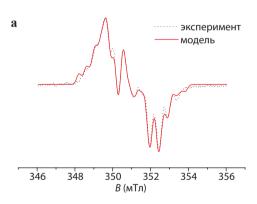
Экспериментальные спектры ЭПР глюконата кальция, облучённого  $\gamma$ -квантами с дозой 400 Гр, зарегистрированные в X- и Q-диапазонах частот, представлены на рис. 2. Обнаружено, что при облучении глюконата кальция  $\gamma$ -квантами в образцах возникают парамагнитные центры, устойчивые при комнатной температуре. Общая

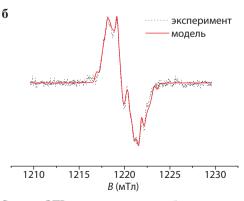


**Рис. 1.**  $^{13}$ С ЯМР-спектры глюконата кальция — облучённого 1000 Гр и исходного.

ширина спектров в X- и Q-диапазонах частот составляет примерно 6 мТл. Это указывает на то, что основным вкладом в суммарную ширину спектров является сверхтонкое расщепление, при этом анизотропия g-фактора незначительна.

ЭПР-спектры глюконата кальция, облучённого γ-квантами, имеют вид типичный для органических радикалов. Спектры являются многокомпонентными с явно выраженной сверхтонкой структурой, на что указывают пики в обоих диапазонах с одинаковым расстоянием между ними ~1.1 мТл.





**Рис. 2.** Спектры ЭПР глюконата кальция, облучённого  $\gamma$ -квантами с дозой 400 Гр: а X-диапазон; **6** Q-диапазон.

#### Квантово-химический расчёт

Используя данные рентгеновской дифракции на монокристалле глюконата кальция [10], нами была построена модель молекулы CaGluc<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O с использованием программы Avogadro. Рассматривались обе структуры аниона глюконовой кислоты, установленные в работе [10] (обозначенные как m1 и m2, рис. 3). Так как предполагается, что облучение у-квантами приводит к разрыву связи С-Н, внутренние атомы водорода в структуре молекулы глюконата кальция, связанные непосредственно с атомом углерода, последовательно удалялись, и для каждого случая проводился квантовохимический расчёт.

Удаление атома водорода приводит к изменению положения атома углерода, с которым он был связан. При этом изменяются валентные торсионные углы, связанные с данным атомом. Поэтому такие изменения были учтены при расчётах в программе ORCA, причём рассматривались только ближайшие соседи, то есть первая координационная сфера.

При расчётах параметров СТВ учитывались как изотропные, так и анизотропные вклады от всех протонов. В результате расчётов в программном пакете ORCA генерировались выходные файлы, являющиеся входными для программы EasySpin.

#### Моделирование ЭПР-спектров

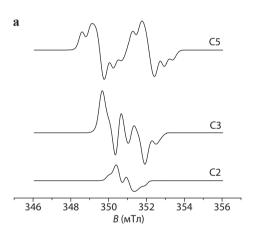
В результате вышеизложенного, нами было выбрано 4 радикала, образующихся в результате последовательного отрыва внутренних протонов на атомах углерода С2, С3, С4 и С5. Расчётные значения констант СТВ с протонами на радикале С4 оказались значительно больше наблюдаемых нами на эксперименте. Это позволило нам сделать вывод об отсутствии такого радикала в наших образцах. Такой же вывод был сделан нами ранее в [6], исходя из факта отсутствия соответствующих торсионных углов по результатам расшифровки экспериментальных спектров ЭПР.

Рис. 3. Молекулярная структура глюконата кальция, основанная на [10].

Как уже было отмечено выше, исходный экспериментальный спектр ЭПР представляет собой сумму спектров от различных радикалов. Поэтому для его описания мы учитывали радикалы на атомах С2, С3 и С5 глюконата кальция [10]. Так как результаты для двух анионов глюконата кальция m1 и m2 различаются незначительно, поэтому дальнейшие данные представлены для аниона m2.

Результат разложения ЭПР спектра в X- и Q-диапазонах частот образца CaGluc<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, облучённого с дозой 400 Гр, представлен на рис. 4.

Следует отметить, что параметры компонент спектров ЭПР (константы СТВ и д-факторы), рассчитанные в программе ORCA, оказались анизотропными. При этом параметры спектров, рассчитанные в программе ORCA в результате подгонки в программе EasySpin, изменяются незначительно (табл. 1), что указывает на корректность использованных методов квантовохимического расчёта. Однако в результате подгонки компоненты д-фактора меняются местами. Это связано с тем, что наш расчёт (ORCA) проводился для отдельной молекулы, без учёта её окружения в кристаллической структуре.



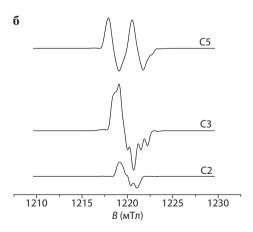


Рис. 4. ЭПР-спектры радикалов в глюконате кальция, смоделированные на основе параметров, полученных с использованием ОРСА и подогнанные к экспериментальным спектрам с помощью программы EasySpin: а Х-диапазон; б О-диапазон.

Таблица 1. Компоненты д-факторов радикалов в глюконате кальция, рассчитанные методом ORCA и полученные в результате подгонки к экспериментальным спектрам в пакете EasySpin.

Положение	$(g_{xx},$	$g_{yy}, g_{zz}$
радикала	ORCA	EasySpin
C2	(2.0023, 2.0037, 2.0047)	(2.0013, 2.0045, 2.0031)
C3	(2.0024, 2.0035, 2.0043)	(2.0014, 2.0045, 2.0033)
C5	(2.0022, 2.0032, 2.0040)	(2.0021, 2.0044, 2.0030)

На величину тензора СТВ могут оказывать влияние атомы соседних молекул (табл. 2). Этот эффект возникает за счёт диполь-дипольного взаимодействия с окружающими атомами водорода. Как следствие, значения констант СТВ, полученные в результате расчётов для ORCA и EasySpin, заметно различаются. Наибольшее различие наблюдается для атома С2.

При облучении высокоэнергетическими квантами протяжённых органических молекул, которыми являются глюконаты, возможно образование парамагнитных центров на разных атомах молекулы. Однако благодаря много меньшей энергии разрыва связи С-Н по сравнению например со связью С-О, образуются только радикалы на атомах углерода [17]. В частности, при действии радиации на полиолы происходит разрыв С-Н связей, приводящий к возникновению  $\pi$ -радикалов, локализованных на атомах углерода.

В этом случае возможно применение формулы МакКоннела [18–21], которое позволяет приблизительно оценить торсионные углы. А именно, существует корреляция между константой СТВ β-протона в  $\pi$ -электронных радикалах и торсионным углом между направлением связи С-Н и орбиталью неспаренного электрона:

$$A(\theta) = B\rho\cos^2\theta$$
.

Здесь  $\theta$  – торсионный угол между направлением связи С-Н и осью неспаренного электрона, А – константа сверхтонкого взаимодействия, В - константа порядка

Таблица 2. Сравнение величин тензора суммарного сверхтонкого взаимодействия (изотропного + диполь-дипольного) (МГц), рассчитанных методом ORCA и полученных в результате подгонки к экспериментальным спектрам в пакете EasySpin.

Положение радикала	ORCA	EasySpin
C2 (H2-C2-C3-H3)	(24, 30, 72)	(23, 15, -26)
(H3-C3-C4-H4) (H3-C3-C2-H2)	(-4, 8, -13) (34, 40, 75)	(5, 12, 30) (19, 16, 59)
C5 (H5-C5-C6-H6(1)) (H5-C5-C6-H6(2)) (H5-C5-C4-H4)	(0, 6, 44) (58, 63, 73) (54, 56, 66)	(0, 10, 15) (75, 75, 72) (4, 5, 42)

4.4–5 мТл для радикалов на атомах углерода, р – спиновая плотность  $\pi$ -орбитали на атоме углерода. С помощью квантово-химических расчётов было получено значение произведения Во и составило 110 МГц.

Однако здесь следует отметить, что для расчёта соответствующих торсионных углов в этом случае нельзя применить соотношение МакКоннела в его простом виде. Причина этого в следующем. При удалении атома водорода, связанного с атомом углерода, происходит переход от sp3-гибридизации к sp2. Образуется π-радикал. Однако, поскольку молекула окружена другими молекулами глюконата кальция, сохраняется определённая степень тетраэдричности связей атома углерода, на котором сосредоточен радикал. То есть эти связи не лежат в одной плоскости и ось π-радикала не перпендикулярна связям С-С. В результате зависимость изотропного СТВ от торсионного угла между осью радикала и направлением связи С-Н оказывается несколько сложнее, чем простая функция вида  $\cos^2\theta$ .

С другой стороны, зависимость изотропного СТВ от торсионного угла можно рассчитать с помощью пакета программ ORCA. Результат такого расчёта для радикала на С5 показан на рис. 5.

Используя эту зависимость, можно оценить разницу между значениями торсионных углов Н-С-С-Н и соответствующим углом между осью π-радикала и связи С-Н. Результат такой оценки показан в табл. 3.

Как видно из таблицы, имеется два значения отклонения торсионного угла между связью С-Н и осью π-радикала, примерно равные 10 и 35 градусам. Вероятно, это различие связано с особенностями химических связей (например, их прочностью, напряжениями, водородными связями и т.д.), близкими к радикалу. Однако этот вопрос требует дополнительного рассмотрения.

На рис. 2 видно, что спектр ЭПР в О-диапазоне менее разрешён. Следует отметить, что ширины линий спектральных составляющих в Q-диапазоне, полученные в результате подгонки, несколько больше, чем в Х-диапазоне. Еще одним фактором, определяющим низкое разрешение спектров в Q-диапазоне, является влияние

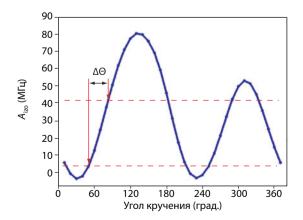


Рис. 5. Зависимость изотропного значения СТВ от торсионного угла между осью радикала и направлением связи С-Н.

Таблица 3. Параметры изотропного СТВ (МГц), рассчитанные с помощью ORCA и полученные в результате подгонки расчётных спектров ЭПР к экспериментальным. Торсионные углы Н-С-С-Н (θ) определяли по данным рентгеновской дифракции [10],  $\Delta\theta$  – разность торсионного угла H-C-C-H и соответствующего торсионного угла между осью  $\pi$ -радикала и связью C-H.

Позиция радикала	CTB	(МГц)	Торсионный угол $\theta$ (град) $\Delta\theta$ (град	Δθ (град.)
	ORCA	EasySpin		
C2				
(H2-C2-C3-H3)	42	4	64	35
C3				
(H3-C3-C4-H4)	-3	16	-84	35
(H3-C3-C2-H2)	50	32	64	10
C5				
(H5-C5-C6-H6(1))	17	8	171	10
(H5-C5-C6-H6(2))	65	74	57	10
(H5-C5-C4-H4)	59	17	-175	35

анизотропии д-фактора. Влияние анизотропии д-фактора в Q-диапазоне более заметно и приводит к смещению и перекрытию отдельных линий. Этот эффект виден на рис. 4, где представлен расчёт компонент спектров ЭПР для двух диапазонов. Относительно небольшая анизотропия д-фактора почти не влияет на спектр в Х-диапазон. Однако его влияние на спектр в Q-диапазоне становится заметным.

#### Выводы

Данные рентгеноструктурного анализа монокристалла CaGluc<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O [10] позволили провести квантово-химический расчёт возможных радикалов, образующихся при облучении у-квантами. А именно, тензоры анизотропных СТВ и д-факторы рассчитывались с помощью теории функционала плотности (DFT) (неограниченный метод Кона-Шема). Использовали meta-GGA-функционал (TPSS) и базис cc-pVDZ.

Так как предполагается, что облучение у-квантами приводит к разрыву связи С-Н; атомы водорода в структуре молекулы глюконата кальция, связанные непосредственно с атомом углерода, последовательно удалялись. В качестве компонент использовались спектры ЭПР радикалов, расположенных на атомах С2, С3 и С5 глюконата кальция. Расчётные значения СТВ с протонами на атоме углерода С4 оказались значительно выше наблюдаемых нами экспериментально, что подтверждает сделанный нами ранее вывод об отсутствии радикала на атоме С4.

Таким образом, экспериментальные спектры ЭПР поликристаллического глюконата кальция, облучённого у-квантами, могут быть описаны тремя типами радикалов. Данный набор позволил корректно описать спектры ЭПР в Х- и Q-диапазонах частот. Это указывает на возможность использования данного метода для конформационного анализа исследуемых соединений.

- 1. Kutus B., Gaona X., Pallagi A., Pálinkó I., Altmaier M., Sipos P.: Coordination Chemistry Reviews 417 (2020) https://doi.org/10.1016/j. ccr.2020.213337
- 2. Рыбин Д.С., Коныгин Г.Н., Порсев В.Е., Елсуков Е.П., Ерёмина М.А., Шарафутдинова Д.Р., Гумаров Г.Г., Петухов В.Ю., Гнездилов О.И., Ахметов М.М., Салихов К.М., Болдырев В.В.: Химическая физика и мезоскопия 15, №3, 429-440 (2013)
- 3. Коныгин Г.Н., Гильмутдинов Ф.З., Быстров С.Г., Карбань О.В., Дорофеев Г.А., Елсуков Е.П., Шаков А.А., Стрелков Н.С., Тюлькин Е.П., Поздеев В.В., Шишкин С.Б., Максимов П.Н., Филиппов А.Н., Корепанова В.В.: Химия в интересах устойчивого развития 13, № 2, 249–252 (2005)
- 4. Гумаров Г.Г., Петухов В.Ю., Коныгин Г.Н., Рыбин Д.С., Жеглов Е.П.: Альманах клинической медицины №17-2, 47-50 (2008)
- 5. Стрелков Н.С., Коныгин Г.Н., Рыбин Д.С., Поздеев В.В., Кирьянов Н.А., Яковенко О.В., Максимов П.Н., Елсуков Е.П., Ефремов Е.И., Шарафутдинова Д.Р., Петухов В.Ю., Гумаров Г.Г.: Альманах клинической медицины № 17-2, 366-370 (2008)
- 6. Gafarova A. R., Gumarov G. G., Bakirov M. M., Zaripov R. B., Petukhov V. Yu.: Appl. Magn. Reson. 52, 571-580 (2021) https://doi. org/10.1007/s00723-021-01318-1
- 7. Кочетков Н.К., Кудряшов Л.И., Членов М.А.: Радиационная химия углеводов. М.: Наука, 1978.
- 8. Никитин И.В., Мирошниченко И.В., Кудряшов Л.Н.: ДАН СССР **206**, 880–882 (1972)
- 9. Никитин И.В., Мирошниченко И.В., Кудряшов Л.Н., Дяткина М.Е.: ДАН СССР **204**, № 2, 387 (1972)
- 10. Bugris V., Dudas Cs., Kutus B., Harmat V., Csanko K., Brockhauser S., Palinko I., Turner P., Sipos P.: Acta Cryst. 74, 598-609 (2018) https:// doi.org/10.1107/S2052520618013720
- 11. You-Ying Di, Guo-Chun Zhang, Yu-Pu Liu, Yu-Xia Kong, Chun-Sheng Zhou.: J. Molecular Struc. 1288 (2021) https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128818
- 12. Stoll S., Schweiger A.: J. Magn. Reson. 178 (1), 42 (2006)
- 13. von Sonntag C., Schuchmann H. P.: Studies in Physical and Theoretical Chemistry 87, 481-511 (2001), https://doi.org/10.1016/S0167-6881(01)80020-3
- 14. Макаров Н.Е., Ершов Б.Г.: Изв. АН СССР 530-535 (1970)
- 15. Sosulin I. S., Shiryaeva E. S., Feldman V. I.: Radiat. Phys. Chem. 117, 179-183 (2015) https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.08.011
- 16. Бажин Н.М., Цветков Ю.Д.: ЭПР. Часть І. Сверхтонкая структура спектров ЭПР свободных радикалов. Курс лекций. Новосибирск: НГУ. 1971.
- 17. Hellert C., McConnell H.M.: J. Chem. Phys. 32, 1535 (1960)

# Влияние мощного ионного пучка на оптические свойства эпитаксиальных слоёв GaN на подложке сапфира

Р. И. Баталов, Г. А. Новиков, Р. М. Баязитов

Отдел радиационных воздействий на материалы, лаборатория интенсивных радиационных воздействий

Проведена импульсная обработка мощным ионным пучком ( $C^+/H^+$ ,  $E \approx 300$  кэВ,  $\tau \approx 100$  нс,  $W \approx 1.0$  Дж/см²) в твёрдофазном режиме эпитаксиальных слоёв нитрида галлия (GaN) на подложке сапфира ( $Al_2O_3$ ) с целью изучения возможной трансформации их структуры и оптических свойств. Для структурных и оптических исследований применены методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, оптической спектроскопии, стационарной фотолюминесценции при 300 К. Установлено, что в результате импульсной ионной обработки в указанном режиме структура и состав поверхности слоя GaN не меняются, наблюдается двукратное снижение пропускания слоя, небольшой (около 5 нм) красный сдвиг края поглощения и значительное снижение интенсивности дефектной фотолюминесценции с максимумом при 560 нм (жёлтая полоса). Обсуждаются возможные причины приведённых результатов.

#### Введение

Нитриды элементов III группы (AlN, GaN, InN) представляют собой перспективную систему полупроводниковых материалов с прямой запрещённой зоной, которая охватывает широкий спектральный диапазон от глубокого УФ до ближнего ИК [1]. Такие полупроводниковые материалы хорошо известны в области силовой и высокотемпературной электроники, а также оптоэлектроники. За последние три десятилетия был достигнут значительный прогресс в создании эффективных синих, фиолетовых и ультрафиолетовых (УФ) светодиодов и лазерных диодов (область излучения 210–450 нм) [2–5], датчиков ионизирующего и УФ-излучения, механических датчиков, газовых датчиков, высокотемпературных датчиков Холла на основе нитридных структур [6].

Известно, что слои GaN, выращенные методами газофазной или молекулярно-лучевой эпитаксии, могут содержать различные типы точечных дефектов, среди которых наиболее распространенным дефектом является замещение азота углеродом и кислородом (С<sub>N</sub> или комплекс  $C_{\rm N}O_{\rm N}$ ) [7]. Данный дефект проявляет себя в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) в виде жёлтой (YL) полосы с максимумом при 2.2 эВ (560 нм), сохраняется до температуры ~400 К и имеет энергию активации 0.85-0.9 эВ [7]. Точечные дефекты создают дополнительные каналы люминесценции, которые снижают интенсивность основной полосы излучения экситонной ФЛ при 360 нм [8]. Следовательно, точечные дефекты должны быть максимально устранены. Для улучшения качества выращенных плёнок GaN на сапфире и исследований его термостабильности ранее применялся быстрый термический отжиг в различных средах (аргон, азот, кислород) при температурах 500-1100°С в течении 15-300 с [9-11]. Дальнейший рост температуры отжига был ограничен разложением GaN на галлий и азот при отжигах свыше 1100°С. При этом авторы работы [9] наблюдали уменьшение шероховатости поверхности GaN (с 4 до 1 нм) с ростом температуры отжига, возрастание интенсивности межзонной ФЛ при 3.5 эВ, слабое изменение интенсивности глубокоуровневой ФЛ при 2.2 эВ, ухудшение электрофизических параметров (рост слоевого сопротивления, падение концентрации и подвижности носителей).

Альтернативой традиционному термическому отжигу в печи может быть импульсный наносекундный отжиг мощными лазерными или ионными пучками, проводимый в твёрдофазном режиме с плотностью энергии импульса ниже порога плавления GaN для устранения его разложения на стадии расплава. Для поглощения лазерного излучения в GaN энергии его кванта должна быть выше  $E_{\rm g}$  = 3.4 эВ, т.е. лазерный отжиг может быть проведён лишь УФ-лазерами с длиной волны короче 360 нм (например, эксимерные или 3-4 гармоники Nd:YAG лазеров). В ряде работ [12, 13] исследовалось воздействие УФ-лазерных импульсов на слои GaN, имплантированные ионами Mg+, с плотностями энергии ниже и выше порога плавления (150-450 мДж/см²), однако данных по влиянию лазерного отжига на ФЛ дефектной (YL) полосы не было приведено, отмечалось лишь частичное восстановление межзонной ФЛ при 3.5 эВ [13]. По сравнению с лазерным отжигом импульсная обработка мощным ионным пучком (МИП) не зависит от оптических свойств облучаемого образца, а выделение энергии ионов в веществе является более однородным, что уменьшает нарушение поверхности. В данной работе впервые изучается импульсное воздействие МИП (ионы С<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>) на эпитаксиальные слои GaN на сапфире, проведённое в предпороговом режиме без плавления, с привлечением методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), оптической спектроскопии, стационарной фотолюминесценции.

### Эксперимент

Эпитаксиальные слои GaN толщиной ~2.0 мкм со слабым n-легированием ( $<10^{15}$  см $^{-3}$ ) были выращены в ФТИ РАН им. Иоффе (С.-Петербург) методом металл-органической газофазной эпитаксии (МОГФЭ) на двухдюймовой подложке монокристаллического сапфира (Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), полированной с рабочей стороны. Задняя, нерабочая сторона пластины сапфира была шлифованной. Затем образцы размером 1-2 см<sup>2</sup> подвергались импульсной ионной обработке (ИИО) в вакуумной камере импульсного ионного ускорителя ТЕМР [14] при уровне вакуума 10-5 Торр. Параметры МИП были следующие: состав ионного пучка –  $C^+$  ( $\approx 80\%$ ) и  $H^+$  ( $\approx 20\%$ ), энергия ионов  $E \approx 300$  кэВ, длительность импульса  $\tau \approx 100$  нс, плотность энергии в импульсе  $W \approx 1.0 \, \text{Дж/см}^2$ , флюенс ионов в импульсе  $F \approx 10^{14} \text{ ион/см}^2$ . В целях повышения однородности обработки по площади образца при ИИО использовались два последовательных импульса. В результате импульсного отжига образцы становятся визуально менее прозрачными. Указанная плотность энергии ( $W \approx 1.0 \, \text{Дж/см}^2$ ) была выбрана на основе предварительных экспериментов с облучением образцов, в которых повышенные значения данного параметра ( $W > 1.0 \, \text{Дж/см}^2$ ) приводили к плавлению и разложению нитрида на галлий и азот.

Для изучения химического состава поверхности исходных и облученных образцов применялся метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Thermo Scientific K-Alpha+. Все измерения проводились с использованием монохроматического источника рентгеновского излучения АІК, в безмасляном вакууме при давлении 10-8 Торр, энергетическом разрешении 0.28 эВ с анализатором энергетического окна пропускания 200 эВ в режиме быстрого сканирования.

Оптические свойства образцов исследовались методами оптической спектроскопии и фотолюминесценции. Спектры оптического пропускания регистрировались с помощью двухлучевого спектрофотометра PerkinElmer Lambda 35. Спектры стационарной ФЛ, возбуждаемые в УФ-диапазоне, регистрировались на спектрометре Horiba Fluorolog. Образцы возбуждались ксеноновой лампой во фронтальной геометрии, и их излучение собиралось с обеих сторон. Испускаемый свет был спектрально разрешён монохроматором с фокусным расстоянием 300 мм, снабженным решёткой с 600 мм<sup>-1</sup>. Спектры были получены ПЗС-камерой Synapse EM. Все спектры излучения были скорректированы с учётом спектрального отклика системы детектирования. Спектры возбуждения были получены вручную из серии кривых излучения ФЛ, зарегистрированных ПЗС.

#### Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены обзорные РФЭС-спектры (диапазон энергий связи 0-1300 эВ) выращенного образца  $GaN/Al_2O_3$ , образца после ИИО ( $W \approx 1.0 \, \text{Дж/см}^2$ ) и об-

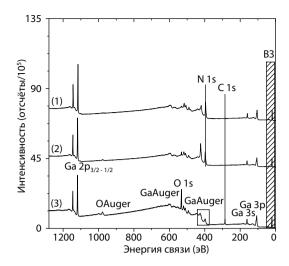


Рис. 1. Обзорные РФЭС-спектры поверхности исходного (выращенного) образца GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (кривая 1), образца GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после ИИО (кривая 2) и образца оксида галлия (β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) для сравнения (кривая 3). Указаны положения пиков галлия, азота, кислорода и углерода, а также валентной зоны (ВЗ).

разца оксида галлия (β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), взятого для сравнения на предмет окисления галлия. На спектре исходного образца видны пики, относящиеся только к галлию (Ga 3p, 3s, 2p) и азоту (N 1s), что свидетельствует об отсутствии адсорбции плёнкой GaN кислорода (О 1s) и углерода (С 1s) из атмосферы в количестве выше предела детектирования данным методом (1 ат.%). После ИИО спектр РФЭС не показывает какого-либо существенного изменения (нет сдвига пиков Ga и N), что указывает на отсутствие плавления и разложения GaN. Приведённый в качестве эталона спектр оксида галлия указывает на положение пика галлия в оксиде, и оно отличается от пика галлия для облучённого образца. Таким образом, быстрый наносекундный нагрев плёнки GaN мощным ионным пучком в указанном режиме ( $W \approx 1.0 \, \text{Дж/cm}^2$ )

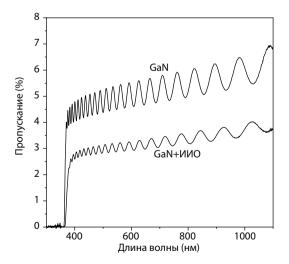


Рис. 2. Спектры оптического пропускания исходного и облучённого МИП образцов GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

протекал в твёрдой фазе без значимого изменения её химического состава.

На рис. 2 показаны спектры оптического пропускания исходного и облучённого образцов. Уровень пропускания исходной плёнки составляет всего 4—6% в видимой области, что связано со шлифованной обратной стороной подложки сапфира, дающей сильное рассеяние падающего света. Для сравнения уровень пропускания плёнки GaN на двусторонне-полированной подложке сапфира составляет 70—80% [15]. Для длин волн ниже 370 нм видно резкое падение пропускания до 0, что связано с проявлением фундаментального межзонного поглощения GaN. На спектре пропускания отчётливо видны интерференционные пики, по положению которых возможно оценить толщину выращенной плёнки. Облучение образца МИП вызывает падение пропускания до уровня 2.5—3.5% и красный сдвиг края поглощения от 365 до 370 нм.

Толщина плёнок GaN оценивалась по формуле из работы [16]:

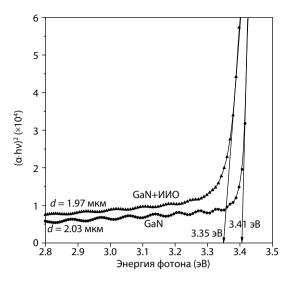
$$d = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]},\tag{1}$$

где M – число осцилляций между двумя экстремумами (в нашем случае M = 10),  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – положения экстремумов и n — показатели преломления при данных длинах волн. Для значений максимумов в спектре пропускания исходной плёнки 510 и 1000 нм соответствующие значения n брались равными 2.41 и 2.28 из работы [15]. Для облучённой плёнки значения максимумов сместились  $\kappa$  508 и 1026 нм, значения n предполагаются идентичными. Расчёты показали, что исходная плёнка GaN имеет толщину равную 2.04 мкм, тогда как облучённая плёнка - 1.98 мкм, то есть ИИО вызывает уменьшение толщины слоя GaN на ~60 нм, почти двукратное падение пропускания и сдвиг края поглощения на ~5 нм. Предполагается, что в результате быстрого наносекундного нагрева слоя GaN до температур, близких к точке плавления (~2500°C), происходит уплотнение плёнки за счёт уменьшения количества пор и пустот и перестройка дефектной структуры.

На основе измеренных спектров пропускания T (рис. 2) для исходного и облучённого образцов  $GaN/Al_2O_3$  был рассчитан коэффициент оптического поглощения  $\alpha$  по формуле:

$$\alpha = -\frac{\log T}{d},\tag{2}$$

где d — толщина плёнки GaN, оценённая по формуле (1). Далее была построена квадратичная зависимость произведения ( $\alpha \times E$ )<sup>2</sup> от E, где E — энергия фотона. Такая квадратичная зависимость характерна для прямых межзонных переходов и аппроксимация прямого участка данной зависимости до пересечения с осью энергии даёт величину ширины запрещённой зоны материала ( $E_{\rm g}$ ). Такие зависимости приведены на рис. 3 и искомые значения  $E_{\rm g}$ 

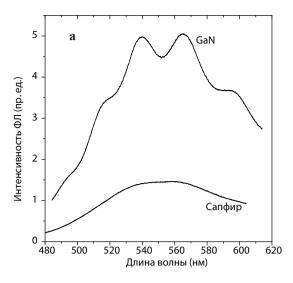


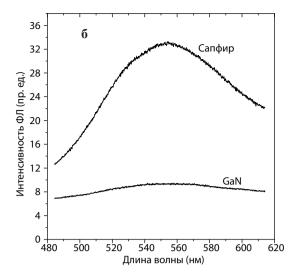
**Рис. 3.** Зависимость квадрата произведения коэффициента оптического поглощения на энергию фотона от энергии фотона, позволяющая путём экстраполяции оценить энергию прямых межзонных оптических переходов в исходном и облучённом МИП GaN.

составили 3.41 эВ для исходной плёнки GaN и 3.35 эВ для облучённой ионами. Таким образом, наносекундный нагрев слоя GaN мощным ионным пучком вызывает сужение запрещённой зоны на величину около 0.06 эВ.

Далее была исследована ФЛ исходных и облучённых слоёв GaN на сапфире при 300 К при непрерывной оптической накачке ксеноновой лампой с лицевой стороны образца и регистрацией ФЛ с обеих сторон образца. На рис. 4а приведены спектры ФЛ исходного образца  $GaN/Al_2O_3$  при возбуждении на  $\lambda = 360$  нм, снятые со стороны слоя GaN и шлифованной подложки сапфира. Коэффициент поглощения на данной длине волны составляет  $\alpha \sim 9000 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3), что соответствует глубине проникновения  $l \sim 1$  мкм. Видна широкая полоса с максимумом в области 550-560 нм (~2.2 эВ), интенсивность которой значительно выше при регистрации сигнала со стороны слоя GaN. Данная полоса также содержит интерференционную структуру. Пониженная интенсивность полосы со стороны подложки сапфира объясняется сильным рассеянием излучения на обратной (шлифованной) стороне. Природа данной дефектной полосы, характерной для слоёв GaN, выращенных методом МОГФЭ, связана, согласно литературным данным [7], с вакансиями азота, замещёнными атомами углерода и/или кислорода ( $C_N$ ,  $C_NO_N$ ). На рис. 4б показаны спектры ФЛ, снятые после импульсного отжига МИП образца GaN/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Видно сильное (почти до двух порядков величины) падение интенсивности дефектной полосы со стороны слоя GaN, со стороны подложки сапфира падение не столь значительно. Такой эффект может быть связан как с устранением пор и пустот в плёнке GaN после быстрого высокотемпературного нагрева при ИИО, так и с аннигиляцией вакансий азота.

Нормированные спектры возбуждения ФЛ в дефектной полосе 560 нм приведены на рис. 5 для исходного





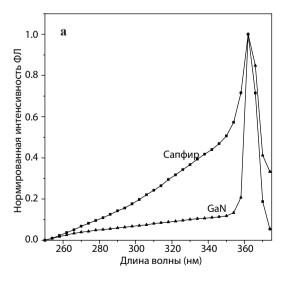
**Рис. 4.** Спектры ФЛ исходного (a) и облучённого МИП (б) образца  $GaN/Al_2O_3$  при накачке 360 нм, записанные со стороны плёнки GaN и подложки сапфира.

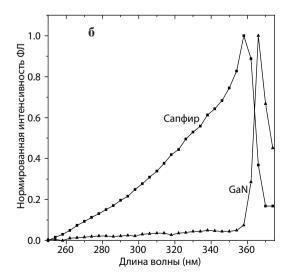
и облучённого МИП образцов с регистрацией сигнала со стороны слоя и подложки. Для сигнала со стороны слоя GaN виден пик при 362 нм со слабо выраженным "хвостом", начинающимся от 250 нм. Для сигнала со стороны подложки сапфира имеется тот же пик при 362 нм, но "хвостовой" участок более интенсивен, что вероятно связано со шлифовкой обратной стороны подложки и введением дополнительных центров рассеяния.

После ИИО пик возбуждения дефектной полосы ФЛ со стороны слоя GaN смещается к 366 нм, при этом "хвостовой" участок заметно уменьшается в интенсивности. Этот результат коррелирует с красным сдвигом края пропускания с 365 до 370 нм (рис. 2) и с сужением ширины запрещённой зоны нитрида с 3.41 до 3.35 эВ (рис. 3) после ИИО. Для сигнала со стороны подложки сапфира наблюдается лишь синий сдвиг пика к 358 нм.

#### Заключение

Впервые исследовано импульсное воздействие мощного ионного пучка в твёрдофазном режиме на эпитаксиальные слои GaN на подложке сапфире. Методом РФЭС установлено отсутствие плавления и разложения GaN, а также отсутствие его окисления в данном режиме импульсного отжига. Из спектров пропускания оценена толщина исходного слоя GaN ( $\approx$ 2 мкм), обнаружено двукратное понижение пропускания облучённого слоя GaN во всей спектральной области, установлено уменьшение его толщины на  $\approx$ 60 нм и красный сдвиг края пропускания на  $\approx$ 5 нм в результате импульсной ионной обработки. Оценённый из спектров пропускания коэффициент оптического поглощения облучённого слоя показал повышенное значение в сравнении с исходным слоем и





**Рис. 5.** Нормированные спектры возбуждения ФЛ с максимумом при 560 нм (дефектная полоса) исходного (a) и облучённого МИП (б) образца  $GaN/Al_2O_3$ , записанные со стороны плёнки GaN и подложки сапфира.

сужение ширины запрещённой зоны нитрида. Спектры ФЛ исходного слоя GaN показали известную дефектную (жёлтую) полосу при 560 нм, интенсивность которой сильно уменьшалась после проведённой импульсной обработки. Предполагается, что импульсная ионная обработка, сопровождаемая быстрым наносекундным нагревом образца в твёрдой фазе, вызывает уменьшение количества пор и пустот в плёнке GaN и аннигиляцию вакансий азота. Полученные результаты демонстрируют новые возможности технологии импульсного ионного отжига для улучшения качества оптоэлектронных структур на базе GaN.

#### Благодарности

Исследование выполнено в рамках Государственного задания Министерства науки и образования Российской Федерации. Авторы выражают благодарность сотрудникам Уральского федерального университета (А.Ф. Зацепин, Е.А. Бунтов, К.А. Арсланов) за проведённые измерения методами РФЭС, оптической спектроскопии и ФЛ.

- 1. Liu B., Chen D., Lu H., et al.: Adv. Mater. 32, 1904354 (2019)
- 2. Taniyasu Y., Kasu M., Makimoto T.: Nature 441, 325-328 (2006)
- 3. Mondal R.K., Adhikari S., Chatterjee V., Pal S.: Mater. Res. Bull. 140, 111258 (2021)
- 4. Miyajima T., Tojyo T., Asano T., et al.: J. Phys.: Condens. Matter 13, 7099-7114 (2001)
- 5. Nakamura S.: Semicond. Sci. Technol. 14, R27-R40 (1999)
- 6. Upadhyay K.T., Chattopadhyay M.K.: Mater. Sci. Eng. B 263, 114849 (2021)
- 7. Reshchikov M.A.: Point Defects in GaN, in: Semicond. Semimetals, 1st ed., PP. 315-367. Elsevier Inc., 2015.
- 8. Monemar B., Paskov P.P., Bergman J.P., et al.: Phys. Status Solidi, **245**. 1723–1740 (2008)
- 9. Zolper J. C., Hagerott Crawford M., Howard A. J., et al.: Appl. Phys. Lett. 68, 200-202 (1996)
- 10. Rana M.A., Choi H.W., Breese M.B.H., et al.: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 743, L11.28.1-L11.28.6 (2003)
- 11. Choi H.W., Rana M.A., Chua S.J. et al.: Semicond. Sci. Technol. 17, 1223-1225 (2002)
- 12. Whelan S., Kelly M.J., Yan J., Fortunato G.: Phys. Stat. Sol. (c) 2, 2472-2475 (2005)
- 13. Shi Y.-T., Ren F.-F., Hao J. et al.: J. Appl. Phys. 128, 235704 (2020)
- 14. Stepanov A.L., Batalov R.I., Bayazitov R.M., Rogov A.M.: Vacuum **182**, 109724 (2020)
- 15. Yu G., Wang G., Ishikawa H., et al.: Appl. Phys. Lett. 70, 3209-3211
- 16. Cali C., Mosca M., Targia G.: Opt. Commun. 191, 295-298 (2001)

# Организация гибридных мероприятий в КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН

Д. А. Коновалов, В. А. Богомолов, Р. Р. Гарипов

Лаборатория физического приборостроения, отдел информационной безопасности, телекоммуникационных и сетевых технологий, лаборатория физики углеродных наноструктур и композитных систем

Рассмотрены предпосылки, особенности и общие принципы гибридных мероприятий. Приведены функциональные схемы и подробно описана организационно-техническая реализация проведения гибридных мероприятий в КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН.

#### Введение

2020-2021 годы могут быть охарактеризованы как период быстрого развития облачных технологий и перехода общественных, производственных и образовательных мероприятий в виртуальное цифровое пространство. Например, по официальным данным онлайновых платформ Zoom [1], Microsoft Teams [2] и Discord [3] количество ежедневных участников конференций с конца 2019 года к середине 2020 года увеличилось в несколько раз. Переход к дистанционной форме проведения совещаний, уроков и конференций обусловлен возможностью подключения пользователей из любой точки мира к проводимому мероприятию. В частности, в период "локдауна" многие научные конференции были вынуждены проводиться в формате онлайн. Это оказалось настолько удобным, что даже в настоящее время онлайн-составляющая сохраняется, и конференции проводятся в гибридном формате.

Гибридное мероприятие по сравнению с обычным или чистым онлайн-мероприятием обеспечивает больший охват аудитории, но для его проведения требуются более значительные затраты на оборудование помещения, в котором находятся физические участники, в то время как для онлайн-участника достаточно иметь ноутбук с выходом в интернет. Перед организатором встаёт нетривиальная задача обеспечения взаимодействия большого количества участников, которые находятся в реальном зале и в виртуальном пространстве мероприятия.

Данная работа посвящена решению данной проблемы, а именно способу организации гибридных мероприятий в КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН.

#### Общие принципы

В гибридном формате мероприятие проходит в двух средах: в физической аудитории и виртуальном цифровом пространстве. Виртуальное цифровое пространство гибридного мероприятия (рис. 1) организуется средствами внешнего сервера веб-конференций:

- Физическая аудитория подключается к сеансу мероприятия как онлайн-участник. Для этого используется компьютер зала, принимающий медиапоток сеанса мероприятия и возвращающий медиапотоки с микрофонов зала и от видеокамеры. В качестве дисплея используется настенный экран. Входящий звуковой поток сеанса мероприятия выводится на настенные динамики.
- Докладчик в зале осуществляет доклад, используя компьютер докладчика, подключенный к сеансу мероприятия как онлайн-участник. В качестве микрофона используется один из микрофонов зала.
- Сеансом мероприятия и оборудованием зала управляет оператор. Компьютер оператора подключается к сеансу мероприятия как онлайн-участник с правами модератора. Функции управления оборудованием, сеансом мероприятия и компьютером зала могут быть распределены между разными людьми.

При проведении гибридного мероприятия в физической аудитории требуется обеспечить следующие процессы:

- Одновременную трансляцию звука с микрофонов зала через звукоусиливающую аппаратуру и в медиапоток сеанса мероприятия.
- Отображение сеанса мероприятия для слушателей в зале и оперативное переключение вида экрана в зависимости от контекста (весь экран, только презентация, только выбранный видео-поток и т.п.).



Рис. 1. Виртуальное цифровое пространство гибридного мероприятия

- Скрытое от слушателей в зале управление участниками (выключать микрофоны, делать ведущим и т.п.).
- Контекстную трансляцию видеоизображения из зала (общий план, докладчик, вопрос из зала и т.п.).

Для выполнения этих требований необходимо соответствующее аппаратное и программное обеспечение.

# Сервер веб-конференций

Виртуальное цифровое пространство гибридного мероприятия организуется средствами внешнего сервера веб-конференций. При проведении международных конференций MDMR-2020 и MDMR-2021 использовались сервера и сервисы американской компании Zoom Video Communications. В настоящее время из-за санкций юридические лица РФ не могут приобрести лицензию и воспользоваться сервисом Zoom.

Опыт по организации курсов дистанционного образования Казанского государственного технологического университета (КГТУ) – партнёра нашего института, показал [4], что хорошей альтернативой Zoom является система для проведения веб-конференций на базе открытого программного обеспечения BigBlueButton [5], интегрированная с системой управления обучающими курсами Moodle (LMS Moodle) [6]. В течение 2020–2021 г.г. система BigBlueButton очень быстро эволюционировала, а по функциональности и удобству сильно приблизилась к коммерческой Zoom.

Весной 2020 года на сервере института были развернуты LMS Moodle и система BigBlueButton. С помощью LMS Moodle осуществляется аутентификация пользователей, назначаются их права и роли, а так же организуется подключение к соответствующим сеансам вебинаров BigBlueButton. Позднее эти системы были перенесены на сервер ФИЦ КазНЦ РАН и их ресурсы стали доступны для всех сотрудников ФИЦ КазНЦ РАН.

С апреля по июнь 2020 года все заседания Учёного совета института проходили в формате онлайн в виде вебинаров BigBlueButton.

К сентябрю 2020 года конференц-зал института был оснащён новым мультимедийным оборудованием, позволившим проводить мероприятия в гибридной форме. С этого момента и по настоящее время все мероприятия, проходящие в конференц-зале института, осуществляются в гибридном формате на базе системы BigBlueButton, интегрированной с LMS Moodle.

#### Функциональные схемы

На рис. 2 и 3 приведены функциональные схемы подключения оборудования и настройки рабочих мест участников в зале для проведения гибридного мероприятия на базе конференции Zoom и вебинара BigBlueButton, соответственно. В табл. 1 приведены пояснения к обозначениям настройки рабочих мест участников в зале.

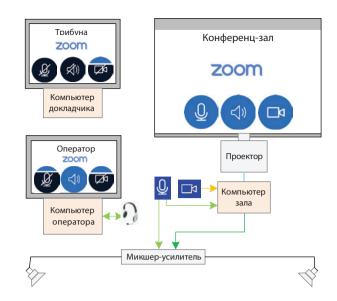


Рис. 2. Схема мероприятия на базе конференции Zoom.

При проведении мероприятия по любой из схем докладчик может использовать личный ноутбук или планшет, самостоятельно подключившись к сеансу мероприятия. При этом встроенные динамики и микрофон должны быть отключены. Во время доклада используется один из микрофонов зала.

При проведении мероприятия на базе конференции Zoom (рис. 2) в зале приходится использовать три компьютера - компьютер зала и рабочие места докладчика и оператора. Оператор может осуществляет контроль качества трансляции звука из зала с помощью наушников. Для технических объявлений оператором может быть использован микрофон гарнитуры.

При проведении мероприятия на базе вебинара BigBlueButton (рис. 3) можно запустить сеанс оператора

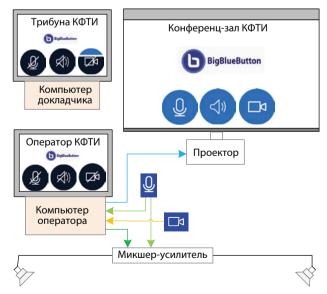


Рис. 3. Схема мероприятия на базе BigBlueButton.

Таблица 1. Пояснения к обозначениям на рис. 2 и 3.

Оборудование и трасляции	Режим	
Микрофон	Ø	Всегда выключено
Микрофон	Q	Всегда включено
Микрофон	Ø	Включено по требованию
Трансляция звукового потока	a 🗇	Всегда включено
Трансляция звукового потока	a 🗭)	Всегда выключено
Видеокамера	Z <sup>i</sup>	Всегда выключено
Видеокамера		Всегда включено
Видеокамера	<b>□</b>	Включено по требованию

и сеанс зала на одном компьютере. При этом осуществлять контроль качества трансляции звука из зала будет невозможно, т.к. звуковая подсистема компьютера будет задействована сеансом зала. Если контроль необходим, то следует использовать схему конференции Zoom.

Необходимость одновременной трансляции звука с микрофонов зала на настенные динамики и в медиапоток сеанса мероприятия накладывает ограничения на использование звуковых функций участниками мероприятия, находящимися в зале. В зале нельзя включать встроенные в устройства микрофоны и динамики. В противном случае возможно появление неприятных звуковых эффектов, таких как эхо, чрезмерная реверберация и свист.

### Оборудование зала

Аппаратное обеспечение зала включает вычислительное, звуковое, видео и проекционное оборудование. Схема соединений оборудования в зале приведена на рис. 4. Овальным цифровым обозначениям на схеме соответствуют:

- Моторизованный настенный экран;
- Монитор рабочего места оператора;
- 3 Мультимедиа-проектор с интерфейсом HDBase-T -NEC P605UL;
- Системный блок рабочего места оператора;
- 5 Видеоудлинитель HDMI&VGA (HDBase-T) - Aten VE2812T:
- 6 Ethernet коммутатор, подключенный к локальной сети
- PTZ USB IP камера UV510AM-12-U2;
- Цифровой 12-ти канальный микшер X AIR XR12;
- Два подвесных высокочувствительных микрофона с кардиоидной диаграммой направленности - Shure CVO-W/C:
- 10 Двухканальная система с радиомикрофонами Volta U-2;
- 11 Монофонический микшер-усилитель Apart MA-240 с настенными акустическими системами.

Из особенностей оборудования зала можно подчеркнуть подсоединение проектора (3) к компьютеру (4) по технологии HDBase-T, позволяющей по стандартному кабелю категории Cat5/6 длиной до 100 м передавать аудио- и видеоданные. Для этого используется видеоудлинитель (5) Aten VE2812T.

Другой особенностью является использование подвесных высокочувствительных микрофонов (9). С помощью этих микрофонов в медиапоток сеанса мероприятия осуществляется трансляция общего звукового фона из зала. Это повышает комфорт общения онлайн-участников с участниками, находящимися в зале, за счёт создания эффекта присутствия. Как показала практика, при проведении мероприятий с небольшим количеством участников в зале, можно ограничиться использованием только этих микрофонов. За счёт акустических особенностей помещения звук приобретает характерную окраску и реверберацию, что сказывается на разборчивости речи из зала. Для получения более качественного звука с хорошей разборчивостью необходимо использовать переносные радио или стационарные проводные микрофоны.

Звуковой сигнал от подвесных микрофонов предназначен для трансляции только в медиапоток сеанса мероприятия. Звуковой сигнал от переносных радиомикрофонов (10) транслируется одновременно в медиапоток сеанса мероприятия и через звукоусиливающую аппаратуру на настенные акустические системы.

#### Обеспечение акустического канала

Обработку и смешивание аудиопотоков от различных источников звука осуществляет цифровой микшер (8) X AIR XR12. Несмотря на небольшой размер это очень качественный и мощный инструмент для работы со звуком. Управление микшером осуществляется с помощью удобного бесплатного приложения по сети Ethernet или WiFi. Структурно XR12 содержит 12 аналоговых балансных входов, узел цифровой обработки и коммутации звука с 40-битным сигнальным процессором (DSP), 4 аналоговых балансных выхода MAIN L-R, AUX SEND 1, AUX SEND 2 и стереовыход PHONES STEREO с аналоговым регулятором уровня. Аналого-цифровые и цифро-аналоговые преобразования осуществляются с дискретностью 24 бита на частоте 48 кГц.

Средствами DSP в микшере реализована многоканальная функциональная схема прохождения, обработки, смешивания и коммутации звуковых сигналов. Реализовано 16 независимых входных каналов (СН1-16), 6 независимых aux шин (Bus1-6), 2 независимых канала (Main L-R). В каждом входном канале реализованы, в порядке прохождения сигнала, следующие функциональные узлы:

- настраиваемый ФНЧ (LOW CUT);
- настраиваемый пороговый шумоподавитель с боковым управлением (GATE/DUCK);
- отключаемый 4-х полосный эквалайзер (4-BAND EQ);
- настраиваемый компрессор/экспандер с боковым управлением (COMP/EXPAN);
- размыкатель (МИТЕ);

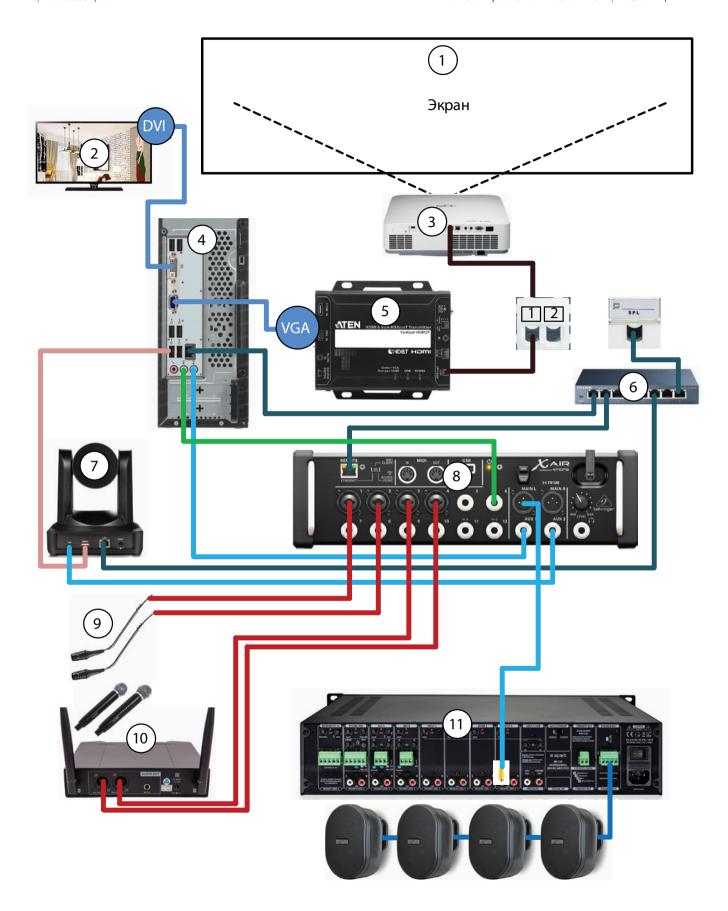


Рис. 4. Схема соединений оборудования в зале.

• регулятор панорамы в стереоканале (PAN).

К каждой AUX шине можно осуществить подключение из любой точки цепи прохождения сигнала любого входного канала. Аналоговые выходы AUX OUT1 и 2 можно подключить к любой точке в цепи прохождения сигнала любого входного канала, любой AUX-шины и Main-канала. Такая гибкая внутренняя организация рабочего пространства XR12 позволяет создавать многоуровневые и даже параллельные независимые конфигурации входов/выходов и реализовывать сложные алгоритмы обработки звука.

На рис. 5 в виде блок-схемы представлена рабочая конфигурация цифрового микшера, обеспечивающая эффективное подавление паразитных шумов, хорошую разборчивость речи при использовании переносных микрофонов и трансляцию общего звукового фона из зала.

К входам СН1 и 2 подключены подвесные высокочувствительные микрофоны с фантомным питанием 48 В. Полоса частот снизу ограничивается фильтром низкой частоты LOW CUT. Компрессор сконфигурирован таким образом, что при появлении сигнала на шине Bus2 усиление канала снижается до минимума. Это сделано для того, чтобы предотвратить появление эха. К шине Bus2 подключены выходы каналов, с которых осуществляется трансляция на настенные громкоговорители.

К входам СНЗ и 4 подключены выходы переносных радиомикрофонов. Полоса частот снизу ограничивается фильтром низкой частоты LOW CUT. Пороговый шумоподавитель GATE обрезает слабые фоновые звуки и уменьшает вероятность возникновения паразитной обратной связи через настенные громкоговорители. Компрессор осуществляет сжатие динамического диапазона, уменьшая зависимость уровня сигнала от положения микрофона в руках говорящего. Выходы каналов подключены к шинам MAIN L, Bus1 и 2.

К входу СН6 подключен линейный выход звуковой карты компьютера зала. Выход канала СН6 подключен к шинам MAIN L и Bus 2. На линейный вход звуковой карты компьютера зала через разъем AUX OUT1 поступает суммарный сигнал от всех микрофонных каналов.

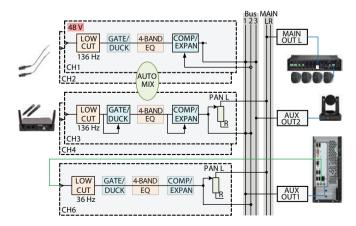


Рис. 5. Блок-схема цифрового микшера.

Микрофонные каналы СН1–4 включены в группу функции AUTO MIX. Эта функция отслеживает уровни сигналов в группе и автоматически уменьшает усиление в неиспользуемых в данный момент каналах. Таким образом существенно снижается уровень фонового шума.

# Обеспечение визуального канала

Контекстная видеотрансляция из зала осуществляется с помощью PTZ USB IP камеры UV510AM-12-U2. Камера имеет хорошие PTZ (Pan-Tilt-Zoom) параметры:

- Угол поворота: ±170°;
- Угол наклона: -30° +90°;
- Оптическое увеличение: 12X.

В памяти камеры можно запомнить до 255 предустановленных РТZ параметров.

Видеокамера закреплена с помощью штатного кронштейна на стене на высоте 2 м между сценой и сиденьями зала. Такое расположение позволяет захватить в кадр всё пространство зала кроме рабочих мест оператора и секретаря заседания, попадающих в "мертвую зону".

Дистанционное управление камерой осуществляется с помощью специально разработанного приложения через сеть Ethernet по протоколу Visca. Положением камеры можно управлять с помощью игрового USB джойстика и с помощью экранных кнопок. На практике удобнее заранее запомнить в памяти камеры наиболее востребованные состояния РТZ и вызывать их нажатием соответствующей



Рис. 6. Интерфайс управляющего приложения.

экранной кнопки. В приложении (рис. 6) реализовано сохранение и вызов 12-ти предустановок (пресетов). Верхняя часть окна приложения с номерными кнопками представляет собой условный план конференц-зала:

- Кнопка Power Off соответствует месторасположению моторизованного экрана.
- Звездочкой обозначено месторасположение видеокамеры.
- Кнопка 1 предназначена для пресета общего плана зрительской части зала.
- Кнопки 2-4 предназначены для пресетов возможных месторасположений докладчика.
- Кнопки с 5 по 12 предназначены для пресетов зон интересов в зрительном зале.

После вызова соответствующего пресета положение камеры и степень приближения можно подкорректировать экранными кнопками в нижней части окна приложения.

#### Заключение

В 2020-2021 годах гибридные формы различных мероприятий прочно вошли жизнь института. В гибридном формате проведены две международные конференции. Практически все мероприятия, проходящие в конференцзале, транслируются в сеанс вебинара BigBlueButton с возможностью удалённого участия. Функциональные схемы организации гибридных мероприятий, реализованные в КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН, на практике показали свою жизнеспособность, простоту и удобство использования участниками, организаторами и оператором. Номенклатура, возможности и технические характеристики оборудования, установленного в залах, должны обеспечить потребности института в ближайшие несколько лет.

- 1. https://explore.zoom.us/docs/en-us/bcg-report.html
- 2. https://www.zdnet.com/article/microsoft-teams-now-at-more-than-115million-daily-active-users/
- 3. https://discord.com/blog/discord-transparency-report-h1-2021
- 4. Богомолов В.А., Старыгина С.Д.: Образовательные технологии и общество 11, №1, 389-398 (2008)
- 5. Ткачук Г.В.: Компютер у школі та сімї №2 (130), 43–46 (2016)
- 6. Мочалов И.М.: Интеграция сервера веб-конференций BigBlueButon с LMS MOODLE. Рекультивация выработанного пространства: проблемы и перспективы. Сборник статей участников VI Международной научно-практической Интернет-конференции. Белово, Кемерово, Новосибирск, Шумен, Велико Тырново, 2021. С. 230-232.

# АСПИРАНТЫ И МОЛОДЫЕ УЧЁНЫЕ

#### Аспирантура

В 2021 году аспирантуру окончил 1 человек:

- Загидуллин Рустем Рафисович (направленность подготовки – Физика магнитных явлений, руководитель – Мамин Р.Ф., д.ф.-м.н.)

в аспирантуру поступил 1 человек:

Шмакова Алевтина Леонидовна (направленность подготовки – Оптика, руководитель – Калачёв А.А., д.ф.-м.н.)

#### Премии и награждения

- Сахин Василий Олегович, к.ф.-м.н, н.с., стал лауреатом стипендии КФТИ им. Б. М. Козырева среди молодых учёных 2021 года.
- Морозова Анна Сергеевна, аспирант ФГОС/м.н.с., и Дудалов Александр Сергеевич, аспирант ФГОС, стали лауреатами стипендии КФТИ им. Н. С. Гарифьянова среди аспирантов 2021 года.
- Воробъёва В.Е., н.с., награждена дипломом за III место в городском конкурсе среди молодых учёных на соискание премии им. Е. К. Завойского в области физики.

Победители конкурса "Лучший молодой учёный/аспирант ФИП КазНП РАН 2021"

В номинации "Лучший молодой аспирант в области физических, технических и математических наук":

Гимазов Ильнур Илхамович: "ЭСР исследование магнитного состояния кристаллов  $EuFe_2As_2$ " – I место

Чибирев Алексей Олегович: "Отрицательная фотопроводимость гетероструктуры  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/LaMnO_3$ " — II место

Гафарова Альбина Разитовна: "Исследование конформации гамма-облучённого глюконата кальция с помощью метода ЭПР" – III место

Победители конкурса для молодых учёных и аспирантов "Гранты КФТИ"

Гарипов Ранис Рамисович, м.н.с.: "Исследование влияния сильных электрических полей на перколяционную структуру и электронные свойства низконаполненных полимерных композиционных материалов"

Шестаков Алексей Валерьевич, м.н.с.: "Исследование полумагнитных узкозонных полупроводников ( $Mn_{0.325}$ ,  $Hg_{0.675}$ , Te, ( $Cd_{0.7}$ ,  $Zn_{0.26}$ ,  $Mn_{0.04}$ ) $_3As_2$  и тонкая плёнка  $ZnMn_2As_2$ )"

Мамедов Джавид Вахид оглы, н.с.: "Магнитные свойства двойных перовскитов  $Ba_xSr_{2-x}TiFeO_6$ "



# Кев Минуллинович Салихов. К 85-летию со дня рождения

3 ноября 2021 года исполнилось 85 лет Кеву Минуллиновичу Салихову — доктору физико-математических наук, профессору, действительному члену Российской академии наук, академику Академии наук Республики Татарстан, почётному члену Академии наук Башкортостана, лауреату Ленинской премии, государственной премии Республики Татарстан, директору КФТИ КазНЦ РАН в период с 28 апреля 1988 г. по 9 июня 2015 г., а сегодня руководителю научного направления "Физика" Федерального исследовательского центра "Казанский научный центр Российской академии наук".

Более 60 лет своей жизни К. М. Салихов посвятил педагогической, научной и научно-организационной деятельности. Основные вехи жизненного пути К. М. Салихова, его основополагающие вклады в становление и развитие новой области науки — спиновой химии, в теорию спинового обмена, импульсной ЭПР-спектроскопии, а также развитие Казанского физико-технического института, укрепление авторитета института, всей казанской школы радиоспектроскопии и в целом российской науки были представлены в сборниках: Ежегодник 2006, с. 211–212; Ежегодник 2011, с. 173–174; Ежегодник 2016, с. 161–162.



Кев Минуллинович Салихов

За последние пять лет сотрудники института стали свидетелями новых успехов Кева Минуллиновича. Он совершил казалось бы невозможное — создал новую парадигму спинового обмена.

О создании новой парадигмы, о себе и о своих планах Кев Минуллинович рассказал на встрече с сотрудниками Международного томографического центра, которая состоялась летом 2021 года и опубликована на сайте МТЦ СО РАН в виде интервью.

#### Интервью Кева Минуллиновича Салихова\*

- Кев Минуллинович, не могли бы Вы поделиться с нашими читателями, что помогло вам достичь таких больших успехов в научной карьере?
- Многое в жизни зависит от того, как складываются обстоятельства, с какими вызовами сталкивается человек. От человека зависит, как он реагирует на эти обстоятель-

ства, насколько он готов найти и реализовать адекватный ответ на эти вызовы.

- Как переплелись Казань и Академгородок в Вашей научной карьере?
- Я закончил физмат КГУ (ныне Казанский федеральный университет прим. ред.). Был студентом проф. С. А. Альтшулера. Так сложились обстоятельства, что учёба в аспирантуре в Ленинграде и кандидатская диссертация были посвящены физике полимеров. После этого я женился, Зоя работала в Новосибирске, и я оказался в Институте химической кинетики и горения (ИХКГ) СО РАН (1963). Не сразу, через 3–4 года я стал активно работать в области спектроскопии электронного

<sup>\*</sup> https://www.tomo.nsc.ru/page/yubiley-keva-minullinovicha-salikhova/

парамагнитного резонанса (ЭПР). Мне удалось в качестве физика-теоретика внести реальный вклад в становление и развитие импульсной спектроскопии ЭПР, в создание основ спиновой химии. Всё у меня складывалось хорошо.

- Что Вы считаете своими главными достижениями за время работы в ИХКГ СО РАН?
- Своими основными научными достижениями новосибирского периода работы считаю:
  - Основополагающий вклад в теорию магнитных и спиновых эффектов в радикальных химических реакциях (Ленинская премия 1986 года вместе с Ю. Н. Молиным, Р. З. Сагдеевым из Новосибирска и А. Л. Бучаченко, Е. Л. Франкевичем из Москвы);
  - Основополагающий вклад в теорию импульсной ЭПР спектроскопии;
  - Основополагающий вклад в теорию спинового обмена и метода спиновых зондов.
- Как же Вы оказались в Казани?
- Началась Перестройка. В институтах Академии наук СССР сотрудники института получили право рекомендовать кандидатуры директоров. И вот в начале 1988 года мне позвонил Председатель Казанского научного центра и предложил принять участие в выборах директора Казанского физико-технического института (КФТИ КазНЦ РАН). В этом вихре событий меня избрали директором КФТИ. Казанский физтех носит имя Е. К. Завойского - пионера в изучении явления электронного парамагнитного резонанса. Мои научные результаты, полученные в Академгородке, были непосредственно связаны с ЭПР. Поэтому я и оказался директором КФТИ КазНЦ РАН. Я поставил цель, которой удалось "заразить" не только сотрудников института, но и многих людей в Татарстане, в России и за рубежом – сделать КФТИ одним из лучших в мире научных центров ЭПР спектроскопии.
- И что же из этого вышло?
- Через 27 лет работы директором КФТИ в своём отчёте перед общим собранием сотрудников института я подвёл итог своей работе и работе физтеха за 27 лет, таким образом. Представьте себе человека, который весь день без устали проработал и вечером испытывает удовлетворение от проделанной им работой. Вот такое чувство испытывал и я. Физтех сегодня является признанным в мире центром ЭПР. В связи с моим 80-летием бывший президент старейшего в области радиоспектроскопии общества AMPERE и всемирного общества магнитного резонанса ISMAR проф. Х. В. Шписс (Институт исследований полимеров им. Макса Планка, Майнц, Германия) написал в журнале Zeitschrift fuer Physikalische Chemie: "Ваш энтузиазм на благо ваших исследований и мирового научного сообщества беспрецедентен. Вы сделали Казанский физико-технический институт им. Е. К. За-

войского центром спектроскопии ЭПР, признанным во всех странах".

Я искренне думаю, что мою работу многие одобряют. У меня довольно много свидетельств высокой оценки моего труда мировым научным сообществом. Конечно, это вдохновляет. Но для меня особенно дорога поддержка и высокая оценка моей работы со стороны моих коллег в институте, в Академии наук Республики Татарстан, в Российской академии наук, общественности и руководства Республики.

Основными научными и научно-организационными достижениями за прошедшие годы своей работы в КФТИ считаю:

- Развитие новых научных направлений в КФТИ:
- Развитие импульсной спектроскопии ЭПР. В этой области науки КФТИ является сегодня одним из лучших в мире центров;
- Разработка, создание, сертификация и внедрение в практику нескольких медицинских магнитнорезонансных томографов;
- Развитие туннельной и атомно-силовой микроскопии, фемтосекундной спектроскопии, квантовых вычислений
- Создание международного журнала "Applied Magnetic Resonance". Сейчас выходит 52-й том.
- Учреждение международной премии им. Е. К. Завойского за выдающийся вклад в развитие и применение спектроскопии ЭПР.
- Проведение впервые на территории России конгресса AMPERE в 1994 г.
- Ставшая традиционной ежегодная международная конференция "Modern Development of Magnetic Resonance".
- Создание специализированного Учёного совета по присуждению учёных степеней доктора и кандидата физико-математических наук.
- Создание летописи КФТИ: Ежегодник КФТИ.
- Удавалось ли совмещать работу директора с личными научными исследованиями?
- Я положительно оцениваю свои научные результаты, полученные в эти годы. Основными научными достижениями, полученными мной после переезда в Казань, считаю:
  - Развитие теории импульсного двойного электронэлектронного резонанса для парамагнитных центров с перекрывающимися спектрами ЭПР (совместно с аспирантами Р. Б. Зариповым и И. Т. Хайрутдиновым).
  - Расчёты эффективного радиуса спинового обмена между заряженными парамагнитными частицами со спином 1/2 с учётом зависимости гейзенберговского обменного взаимодействия от расстояния между сталкивающимися частицами для диффузионного прохождения частицами области обменного взаимодействия (совместно с аспирантом А. Е. Мамбетовым).



К. М. Салихов на встрече с сотрудниками Международного томографического центра.

- Теоретическое предсказание нового механизма гиперполяризации электронных спинов триплетных экситонов, индуцированной спиновыми правилами отбора триплет-триплетной аннигиляции.
- Теоретические предсказания, получившие экспериментальное подтверждение, в спектроскопии ЭПР разделённых зарядов, которые образуются на первичной стадии превращения солнечной энергии в химическую в растениях:
  - Квантовые биения интенсивности линий в спектре ЭПР:
  - Аномальная фаза сигнала электронного спинового эха;
- Теоретическое предсказание и экспериментальное подтверждение красного сдвига частоты модуляции сигнала первичного спинового эха, вызванного случайной модуляцией диполь-дипольного спин-спинового взаимодействия случайными переворотами спинов в ходе спин-решёточной релаксации (совместно с А. А. Сухановым).
- Протокол квантовой телепортации на электронных спинах с использованием спиновых правил отбора для элементарного химического акта как логической операции.
- Протокол реализации квантовой логической операции контролируемый-нет (CNOT) с использованием электронных спинов в качестве кубитов (совместно с аспирантом М. Ю. Волковым).

- Теоретическая интерпретация замедления декогеренции спинов в многоимпульсных экспериментах как проявления квантового эффекта Зенона (совместно с аспирантом Р. Б. Зариповым и другими коллегами). Сегодня я полон планов на будущее. Впереди много дел. Я хочу создать Центр развития методологии науки.
- Возвращаясь к истории, Вы работали в Новосибирске 25 лет, ведь именно тогда Вы тесно сотрудничали с выдающимися учёными, в том числе с Ренадом Зиннуровичем Сагдеевым, который впоследствии создал МТЦ. А сейчас у вас есть совместные проекты. Как сохранять такие сильные коллаборации на протяжении стольких лет?
- Это лёгкий вопрос. Я ни на одну минуту не терял научных и дружеских связей со многими коллегами в Академгородке. Чаще всех я связываюсь с Александром Георгиевичем Марьясовым. Когда-то он был моим аспирантом. Нередко я ему рассказываю свои результаты, советуюсь с ним. Регулярно мы пересекаемся с Еленой Григорьевной Багрянской. Я всегда на связи с Юрием Николаевичем Молиным, с Татьяной Викторовной Лешиной, реже с Ренадом Зиннуровичем Сагдеевым ввиду его большой занятости, взаимодействовал с Юрием Дмитриевичем Цветковым. Сейчас я участвую в реализации проекта РНФ на базе МТЦ СО РАН и рассчитываю заметно активизировать своё взаимодействие и совместные работы с коллегами в родном Академгородке: МТЦ, ИХКГ, НИОХ.

Я много сотрудничал с коллегами из Свободного университета Берлина. Также много и плодотворно с ними сотрудничали Александра Вадимовна Юрковская и её ученик Константин Львович Иванов. В итоге у меня сложились с ними очень хорошие отношения. Поэтому неудивительно, что я сейчас оказался в совместном научном проекте РНФ, где я и проф. Ханс Мартин Фит из Свободного университета Берлина являемся ведущими учёными. Так что никаких "усилий" для сотрудничества на протяжении многих лет я не прилагал. Это как дышать.

- Ещё хотелось бы узнать Ваше мнение по такому вопросу. Было время, когда ЭПР спектрометры создавались именно в России и это давало мощную базу для развития науки в области ЭПР. А сейчас, лидирующие позиции уходят в Европу, США и Китай. Как думаете, как будет дальше развиваться область ЭПР в России и что её ждёт?
- Да, есть такая ситуация с отечественным научным приборостроением в области магнитного резонанса. Но она возникла не потому, что мы не можем сделать такие приборы. Вопрос только в том, хотим ли мы это направление развивать. На днях от имени международного общества ЭПР IEPRS я вручил серебряную медаль этого общества Елене Григорьевне Багрянской. При посещении их института мне показали импульсный спектрометр ЭПР, который в эти дни они запускают. А сделали они его совместно с коллегами из Томска. Захотели сильно сделали.
- А наука сама по себе это про создание новых технологий, которые должны работать здесь и сейчас? Или это всё же про удовлетворение интереса исследователя и формирование фундаментальных знаний?
- Неправильно противопоставлять фундаментальную и прикладную науку. Смысл науки в познании природы. Для этого нужны фундаментальные исследования. Фундаментальные знания приводят к созданию новых технологий. Такой выход фундаментального знания в практику может случиться здесь и сейчас, а может произойти многие годы позже. Возьмите научные исследования по управляемым термоядерным реакциям. Эти работы (недешёвые) ведутся более полувека. Надеемся, верим, что учёные решат эту проблему. И это будет вселенский прорыв в решении проблем энергетики, экологии. Можно назвать ещё много областей науки, в которых исследования направлены на создание новых технологий не в режиме здесь и сейчас, а в будущем.
- Что Вы думаете об открытой науке движении для устранения барьеров в обмене и производстве научных знаний? Как Вы видите дальнейшее развитие научных издательств, журналов?

- Это актуальные вопросы. Развитие интернета приводит к серьёзным изменениям в технологии распространения информации. Думаю, журналы в бумажном варианте в "большой опасности", могут уйти со сцены. Лично мне будет грустно.
- В Германии есть такая практика давать возможность любому человеку в указанный день прийти и посмотреть лаборатории учёных и чем они занимаются. Как Вам кажется, чтобы произошло, если такие мероприятия ввели бы в России?
- Это надо делать! У нас в стране, в том числе в институтах Российской академии наук, всегда проводились и проводятся дни открытых дверей для школьников, для абитуриентов в университетах. Сейчас этой работе придаётся также большое значение. Но стоило бы перенять опыт Германии и проводить дни открытых дверей в институтах РАН и для налогоплательщиков.
- Раз уж мы заговорили об открытости науки к налогоплательщикам, то давайте поговорим об одном из Ваших последний достижений – создании новой парадигмы спинового обмена. Её основные положения мы публиковали в анонсе Вашего доклада. Но есть важный вопрос – как Вы решились на то, что пора менять парадигму? Как не пропустить момент, когда предыдущая парадигма уже непригодна к использованию?
- Любая парадигма это модель, созданная на основе имеющихся фактов. В ходе применения этой модели для интерпретации новых фактов неизбежно возникают сложности, нестыковки. Пока таких отклонений от модели немного, и они не представляются принципиально важными, удаётся ограничиться небольшими коррекциями модели и подогнать под неё новые факты. Новый факт может быть даже отброшен как ошибочный! Фактически модель (парадигма) выступает по отношению к новым фактам как прокрустово ложе. Со временем, когда таких фактов, которые не укладываются в модель, становится больше некоторого "критического числа", когда уже приходит мысль "сколько можно мириться с недостатками модели", становится понятным, что пора менять модель, т.е. менять парадигму. Развитие науки – это бесконечная череда сменяющих друг друга парадигм.
- Проводя рутинные эксперименты, бывает, редко задумываешься о том, что конкретный, полученный тобой результат, выходит за рамки парадигмы, в терминах которой работаешь. Всё-таки нужен опыт и большой объём знаний, чтобы уметь настроить фокус и начать мыслить более глобально. Не думаете ли Вы, что в процессе обучения студентов и аспирантов нужно учить по-другому смотреть на задачи?
- Учебники должны учить думать, задавать вопросы, что и как.



Кев Минуллинович на рыбалке на озере в Псковской области.

Думаю, в учебниках надо прежде всего давать чёткое изложение парадигм. Это позволит сформировать концептуальное мировоззрение. Можно сослаться на книгу Томаса Сэмюэля Куна "Структура научных революций":

- "Формирование парадигмы... является признаком зрелости развития любой научной дисциплины".
- Спасибо большое за Ваши рассуждения. Хотелось бы ещё поинтересоваться, как Вы смогли совместить такую бурную научную деятельность ещё и с жизнью обычного человека, семьёй? Есть ли у вас время на хобби?
- Для меня всегда работа была и как хобби. Но я люблю утром рано посидеть на лодке с удочкой. Благодать. Люблю пособирать грибы. К сожалению, всё это я уже не делал более пяти лет. Большой энтузиасткой этих выходов на природу была моя супруга Зоя. Теперь у меня другие хобби. Люблю искать парадигмы, наблюдать, как правнучка Эстер в свои два с половиной года ежедневно преподносит поводы для удивительных наблюдений.

В настоящее время я сильно увлечён идеей создать Центр современной методологии развития науки. Свой опыт создания новой парадигмы в одной научной дисциплине я планирую использовать и в других дисциплинах. Сейчас я привлекаю людей, которые заинтересованы в повышении эффективности науки.

# Репортаж с торжественного заседания, посвящённого 85-летию К. М. Салихова

3 ноября 2021 года в актовом зале ФИЦ КазНЦ РАН состоялось торжественное заседание, посвящённое 85-летию Кева Минуллиновича Салихова. Заседание проходила в смешанном формате. В зале присутствовали представители руководства Республики Татарстан во главе с Председателем Государственного Совета РТ Фаридом Хайрулловичем Мухаметшиным, руководство ФИЦ КазНЦ РАН, сотрудники института и Академии наук РТ, гости из университетов и организаций Казани, Калининграда, Москвы, Санкт-Петербурга, Новосибирска, а также Германии, Чехии и США. Гости, которые не смогли приехать из-за пандемии, участвовали онлайн.

Ведущими торжественного заседания были по просьбе юбиляра Ляйля Васильевна Мосина и Валерий Фёдорович Тарасов. Ведущие объявили заседание открытым и предоставили слово юбиляру, Кеву Минуллиновичу Салихову.

Кев Минуллинович сказал тёплые слова об учителях, о семье, поблагодарил за поддержку родных и коллег. Рассказал о результатах, полученных за последние пять лет, главным из которых является создание новой парадигмы спинового обмена. Кев Минуллинович подчеркнул, что "Любая проблема может меня заинтересовать в принципе уже просто потому, что она ставит вопросы".

Его слова "Рад сказать, что я и сегодня полон планов на будущее" и перечень этих планов произвели большее впечатление на присутствующих, которые приветствовали Кева Минуллиновича долгими аплодисментами.

Затем последовало музыкальное поздравление. Прозвучало несколько произведений в исполнении джазового коллектива Валерия Короткова и солистки Карины Зиганшиной.



Фарид Хайруллович Мухаметшин награждает Кева Минуллиновича Орденом "Дуслык".



Ильсур Гараевич Хадиуллин вручил юбиляру Знак отличия "Почётный наставник".

Ведущие зачитали поздравительную телеграмму Рустама Нургалиевича Минниханова, Президента Татарстана. "Во многом благодаря Вам Казань стала известна во всём мире, стала центром изучения электронного парамагнитного резонанса, а Ваши научные разработки, заслуженно отмеченные престижными наградами, открыли широкие возможности его использования в разных сферах жизни от археологии до медицины", – отметил Р. Н. Минниханов. Поздравительную телеграмму юбиляру также направил руководитель Аппарата Президента РТ А. А. Сафаров.

С поздравлением от имени Президента и Правительства РТ выступил Председатель Государственного Совета РТ Мухаметшин Фарид Хайруллович и вручил Кеву Минуллиновичу Орден "Дуслык" и Благодарственное письмо председателя Госсовета.

Затем слово для приветствия предоставляется Министру образования и науки Республики Татарстан Хадиуллину Ильсуру

Гараевичу, который вручил юбиляру Знак отличия "Почётный наставник".

Истомина Наталья Леонидовна, заместитель академикасекретаря ОФН РАН по научно-организационной работе, поздравила в режиме онлайн К. М. Салихова от имени Отделения физических наук РАН.

После ещё одного музыкального выступления джазового коллектива слово предоставляется руководителю Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета Гафурову Марату Ревгеровичу.



Поздравление от руководства ФИЦ КазНЦ РАН. Слева направо: А. А. Калачёв, С. А. Зиганшина, А. А. Карасик и Г. Т. Осипов.



С. М. Хантимеров и Р. Ф. Мамин поздравляют К. М. Салихова с юбилеем от имени сотрудников КФТИ.

Л. В. Мосина передаёт поздравление К. М. Салихову от издательства Шпрингер.

Затем на сцену для приветствия поднимается Президент Академии наук Республики Татарстан - Салахов Мякзюм Халимулович. Он отметил, что К. М. Салихов, академик АН РТ, стоял у истоков образования Академии наук РТ и все эти годы активно участвует в работе академии.

От имени Международного общества ЭПР К. М. Салихова поздравила президент общества, профессор Сонги Хан. Её и ряд последующих выступлений были в формате онлайн, но расстояние, которое отделяло выступающих от юбиляра, не стало

преградой для выражения искренних чувств коллег и давних друзей Кева Минуллиновича: профессоров Клауса Мёбиуса, лауреата премии Завойского 1994 года, и Вольфганга Любитца, лауреата премии Завойского 2002 года. Консультант фирмы Брукер БиоСпин доктор Уве Айххофф и его супруга Барбара свои тёплые пожелания сопроводили музыкальным поздравлением.

Онлайн поздравления прозвучали также от лауреата премии Завойского 2009 года, профессора Даниэллы Гольдфарб, профессоров Сандры и Гарета Итонов, и издательства Шпрингер.

На смену приветствий международного сообщества пришли поздравления коллег из Федерального исследовательского центра. Кева Минуллиновича поздравили: Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ КазНЦ РАН, Институт механики и машиностроения ФИЦ КазНЦ РАН и руководство Федерального исследовательского центра "Казанский научный центр Российской академии наук" в лице заместителя директора Алексея Алексеевича Калачёва.

В заключении торжественного заседания прозвучали слова признательности и благодарности от сотрудников Казанского физико-технического института, которым Кев Минуллинович успешно руководил 28 лет и активным сотрудником которого является сегодня. Текст поздравления зачитал руководитель КФТИ Сергей Мансурович Хантимеров.

Праздник продолжался на фуршете, где все желающие имели возможность поздравить Кева Минуллиновича.

# Правительственные телеграммы, поступившие в адрес К. М. Салихова

02.11.2021

# ТЕЛЕГРАММА № 420029, Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7 КФТИ им.Е.К.Завойского Куда и кому (адрес) ПРАВИТЕЛЬСТВЕННАЯ Академику РАН и Академии наук Республики Татарстан, научному руководителю Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского К.М. Салихову Уважаемый Кев Минуллинович! Примите самые тёплые поздравления по случаю Вашего 85-летия. Выдающийся учёный и талантливый педагог, всю свою жизнь Вы посвятили преданному служению науке и развитию славных исследовательских традиций физико-технического института имени Е.К.Завойского. Во многом благодаря Вам Казань стала известным во всем мире центром изучения электронного парамагнитного резонанса, а Ваши научные разработки, заслуженно отмеченные престижными наградами, открыли широкие возможности его использования в разных сферах жизни от археологии до медицины. Восхищен Вашей неиссякаемой энергией созидания, увлеченностью любимым делом, и от всей души желаю Вам дальнейшего активного долголетия, радости плодотворного созидания и осуществления задуманного. Пусть поддержка единомышленников и благодарность даровитых учеников приумножают Ваше вдохновение и жизненные силы. С искренним уважением, Президент Р.Н. Минниханов Республики Татарстан NP 01-10491

3 ноября 1936 года – день рождения К.М.Салихова

Аппарат Президента Республики Татарстан, Кремль, Казань, 420014

ТЕЛЕГРАММА №

Куда и кому (адрес)

420029, Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7 КФТИ им.Е.К.Завойского

#### ПРАВИТЕЛЬСТВЕННАЯ

Академику РАН и Академии наук Республики Татарстан, научному руководителю Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского

К.М. Салихову

#### Уважаемый Кев Минуллинович!

Поздравляю Вас с 85-летием со дня рождения.

Ваш многогранный талант и работоспособность, преданное служение избранному делу, значимый вклад в развитие казанской физической школы и в целом отечественной науки достойны самого искреннего восхищения. Редко кому удается столь успешно сочетать исследовательскую, организационную и педагогическую деятельность, и Вы, крупный учёный, талантливый руководитель и наставник, заслуженно пользуетесь большим авторитетом в широком научном сообществе. Отрадно, что Вы неизменно полны вдохновения и энтузиазма, активно реализуете свой богатейший багаж знаний и опыта для приумножения научного и интеллектуального потенциала Татарстана. Желаю неизменных успехов в Ваших трудах, крепкого здоровья, бодрости и сил для достижения намеченных целей. Счастья и всех благ Вам и Вашим близким.

С глубоким уважением,

Руковолитель Аппарата Презилента Республики Татарстан

HP 02-10492 02.11.2021

3 ноября 1936 г. – день рождения Салихова К.М. Аппарат Президента Республики Татарстан, Кремль, Казань, 420014

**ПРАВИТЕЛЬСТВЕННАЯ** ТЕЛЕГРАММА Прием: 29 1 час. ОД ДС мин. Бланк № **398** УФА 927/03006 66 29/10 082Ч-ПРАВИТЕЛЬСТВЕННАЯ Г КАЗАНЬ УЛ ЛЕСГАФТА Д 28 КВ 15 ЗАСЛУЖЕННОМУ ДЕЯТЕЛЮ НАУКИ РФ САЛИХОВУ К М-УВАЖАЕМЫЙ КЕВ МИНУЛЛИНОВИЧ ВОСКЛИЦАТЕЛЬНЫЙ ЗНАК ПРИМИТЕ МОИ ТЕПЛЫЕ ПОЗДРАВЛЕНИЯ СО ЗНАМЕНАТЕЛЬНЫМ ЮБИЛЕЕМ ВОСКЛИЦАТЕЛЬНЫЙ ЗНАК ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ВЫЗЫВАЮТ ГЛУБОКОЕ УВАЖЕНИЕ. ЖЕЛАЮ ВАМ КРЕПКОГО ЗДОРОВЬЯ, БЛАГОПОЛУЧИЯ И ВСЕГО САМОГО ДОБРОГО С УВАЖЕНИЕМ-ГЛАВА РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН Р. ХАБИРОВ 1-1-НР-1367 ОТ 29 ОКТЯБРЯ 2021 ГОДА-

## Светлана Александровна Лучкина. К 90-летию со дня рождения

Светлана Александровна Лучкина в 1949 году поступила на физико-математический факультет КГУ, после окончания которого в 1954 г. стала ассистентом на кафедре физики Казанского медицинского института.

В 1966 году С. А. Лучкина поступила в очную аспирантуру к Нургаязу Салиховичу Гарифьянову. Под его руководством она освоила работу на ЭПР-спектрометре.

В 1969 году её приняли на должность м.н.с. в лабораторию ЭПР Казанского физико-технического института, а в 1970 г. она защитила в КГУ диссертацию по теме "Исследование нитрозильных комплексов железа и хрома методами ЭПР- и ИК-спектроскопии". Именно эта тематика была в то время особенно актуальной в связи с использованием подобных соединений в качестве поляризационных ядерных мишеней в реакторах Дубны, а так же в Чехословакии.

Интересно отметить, что первоначально тематика диссертации планировалась как "Исследование методом ЭПР соединений группы паладия и платины – рутения и осмия", по которой Н. С. Гарифьяновым и С. А. Лучкиной также были получены первые результаты, но которая стала особенно важной в настоящее время в связи с возможным созданием молекулярных магнитов.

Вплоть до 1983 г. С. А. Лучкина, как и другие сотрудники лаборатории (И. Г. Бикчентаев, Ф. М. Гумеров, В. Д. Федотов, А. И. Филлипов), оставалась в должности м.н.с.

Отличительной чертой научных исследований С. А. Лучкиной, так же как и её учителя Н. С. Гарифьянова, являлся выбор научных задач, тесно связанных с их практической реализацией. В 1973 году она осуществила работы по ЭПР-исследованию причин самовозгарания торфов (совместно с Институтом торфа, Калининград), а также по теме "Экология" - апимониторинг районов Татарстана и соседних областей (совмесно с КГУ). В этих работах Светлана Александровна являлась уже руководителем. Следует отметить, что именно работы по апимониторингу привлекли основное внимание президента Республики Татарстан М. Ш. Шаймиева при посещении нашего института (1980-е).

В последующие годы С. А. Лучкина продолжала совмесно с КГУ хоздоговорные работы по апимониторингу, пока по приказу Салихова К.М. не была переведена на работу в качестве и.о. заведующей библиотекой до начала 2000 г.

Все годы работы в КФТИ С. А. Лучкина активно занималась и общественной деятельностью. Особенно ярко она проявила себя на посту председателя месткома. Одним из важнейших результатов работы Светланы Александровны на этом посту стало создание и обустройство базы



Светлана Александровна Лучкина

отдыха для сотрудников института на Волге. Активное участие в этой работе принимал и зам. председателя месткома Ильдус Бареевич Хайбуллин.

Дальнейшая деятельность Лучкиной связана с работой в библиотеке Казанского филиала АН СССР, где в полной мере проявился её организационный талант. Об этом свидетельствуют многочисленные грамоты "Лучшей библиотеки Татарстана", а так же получение и успешное выполнение гранта РФФИ, направленного на модернизацию библиотечного дела. В настоящее время трудовая активность Светланы Александровны продолжается на семейном поприще - она воспитывает трёх внуков и шесть правнуков и занимается садоводством.

Поздравляя Светлану Александровну 90-летием, хочется отметить, что сотрудники института помнят и ценят её вклад в историю КФТИ.

И. В. Овчинников

Моё знакомство со Светланой Александровной Лучкиной состоялось весной 2001 года, когда я пришла работать в библиотеку. Я знала лишь о том, что Светлана Александровна проработала довольно приличное время в качестве научного сотрудника института, зарекомендовав себя прекрасным профессионалом в своей области знаний, и проявив себя человеком недюженных организаторских способностей. Именно это качество и сподвигло руководство института дать Светлане Александровне один из трудных и запущенных участков работы – а именно "довести до ума" деятельность библиотеки.

Поначалу эта информация вызвала у меня некоторый скепсис - ведь нас, студентов библиотечного факультета КГАКИ (Института культуры) "натаскивали" на эту работу целых четыре года. Но все мои заносчивые взгляды и мысли рассеялись при личном знакомстве со Светланой Александровной. Меня встретила интересная, интеллигентная женщина с пытливым и проницательным взглядом. И уже через некоторое время нашего общения я поняла, что полностью подпала под обаяние этого человека. Грамотная, негромкая речь, какой-то своеобразный, нетривиальный подход к решению проблем... Во всём этом угадывалась способность именно научного подхода к проблемам, охват которых был намного шире "профессиональных" аспектов. Во всём угадывалась привычка анализировать проблему, а потом успешно находить пути выхода из неё.

Опираясь на свой широчайший кругозор, начитанность и эрудицию, Светлана Александровна действительно внесла огромный вклад в реорганизацию деятельности библиотеки. Под её руководством были приведены в порядок фонды библиотеки, которыми смогли пользоваться научные сотрудники. Она учила сотрудников рассматривать рутинную библиотечную работу под призмой научного подхода, обогащая её новыми методиками и формами обслуживания. Она вникала во все тонкости работы, была и руководителем и наставником, но в то же время не гнушалась учиться вместе со своими сотрудниками. Коллектив библиотеки очень ценил и по-человечески уважал Светлану Александровну. Она всегда принимала

активное участие в жизни своего "детища" - именно так она относилась к своей работе в Центральной библиотеке. Развивалась, училась, совершенствовалась постоянно сама и "держала в тонусе" своих "девочек", заставляя их заниматься научной работой в своей области. Это свойственно Светлане Александровне - в ней всегда живёт потребность в самосовершенствовании. Именно это позволяет ей достигать высочайших результатов. И неважно, это в какой-то области знаний либо это какието новые навыки и умения. Всё, за что берётся Светлана Александровна – всё делается с максимальной отдачей и результатом - будь то выращивание цветов на даче или преодоление трудностей в повседневной жизни или в профессиональной деятельности. Светлана Александровна всегда будет самосовершенствоваться. Это её жизненное кредо, по моему мнению. Она относится к людям "жадным до жизни" в хорошем смысле этого слова. Её жизненное долголетие - пример тому, как нельзя успокаиваться на достигнутом и быть в постоянном поиске чего-то нового, ошеломительно увлекательного. Я от всего сердца желаю Светлане Александровне оставаться всегда такой же оптимисткой, любящей жизнь во всех её проявлениях. Долгие лета! Так держать!

Г. Э. Фалина

## Резеда Саитовна Атнагулова. К 90-летию со дня рождения

Резеда Саитовна Атнагулова проработала в нашем институте 23 года, с 1963 по 1986 год. Она родилась 7 августа 1931 года. В 1954 году окончила Казанский Государственный педагогический институт, год проработала в школе в Арском районе ТАССР, а с 1956 года работала библиотекарем — сначала в Казани, потом в Москве, по месту учёбы мужа. В 1963 году переехала в Казань и с октября 1963 года работала старшим библиотекарем в Казанском физико-техническом институте. В 1986 году Резеда Саитовна уволилась в связи с выходом на пенсию.

Д. В. Ильматова, по материалам архива



Резеда Саитовна Атнагулова

## Ада Наумовна Спиваковская. К 80-летию со дня рождения

Вот уже минуло 20 лет с тех пор, как я пришла работать в наш институт. И все эти годы неразрывно связаны с этим замечательным человеком - Адой Наумовной Спиваковской. Она стал моим гидом во введении в институтскую жизнь. И через какое-то время нашего общения я поняла свою "зависимость" от этого человека. Ведь в ней столько мудрости, опыта и в то же время – столько юношеского задора, неиссякаемого юмора. Замечательная певунья, обладающая бесспорными артистическими способностями, изумительный рассказчик, ну а уж что касаемо её феноменальной памяти – это просто за гранью восприятия обычного человека. Ада Наумовна помнит все даты – она помнит дни рождения сотрудников, дни рождения детей сотрудников и их внуков и внучек, иногда даже их родственников, всегда подскажет - а не юбилей ли у кого-то из них. Есть ещё одна из бесчисленных удивительных черт этого человека. Мы все как-то привыкли подразделять людей на "гуманитариев" и "точнонаучных". Так вот - Ада Наумовна - феноменальный "гибрид": она может прочесть без запинки главы из "Евгения Онегина", процитировать огромные куски какого-либо прозаического произведения, может перекинуться с вами парой фраз и на "рідної мови", и на "инглише", а то и на "татарча"... И наряду со всем этим она феноменально умеет... считать столбиком... Да, да... в то время когда мы все в отчётах сбивали пальцы об кнопки калькуляторов, Ада Наумовна, не признавая эту "чудну машину" брала лист формата А4 и испещряла его столбцом написанных чётким почёрком цифр. И это, бесспорно, был самый правильный результат! Её феноменальная память, эрудиция и профессиональные знания всегда очень помогали ей в библиотечной работе. Она знала все справочники "на лицо". Сколько трудов её вложено в расстановку "движущегося фонда", ведь ещё несколько лет назад подписки были обширны, а фонды росли и прирастали экземплярами журналов и книг. Это была её творческая стихия. И даже к этому вроде бы монотонному и рутинному процессу Ада Наумовна



Ада Наумовна Спиваковская

подходила очень ответственно и скрупулёзно, вкладывая всю силу и душу в то, чем она занимается.

Она всегда в гуще событий – сфера её интересов безгранична. Неунывающая оптимистка, её энергии можно позавидовать. Она и заядлый театрал, и турист со стажем. Ада Наумовна была всегда нашим "культмассовым" сектором – занималась распространением билетов в театры, в том числе на Нуриевский и Шаляпинский фестивали. Всё, чем она занималась и занимается, всегда выходит за рамки обыденного - это всегда творчество.

Несомненно, вся эта многогранность привлекает и притягивает к ней разновозрастную аудиторию - она может "пожурить" нерадивого аспиранта за не вовремя сданную книгу, но при этом юноша будет смотреть на неё с большой любовью и уважением, прислушиваясь к каждому её слову.

К большому сожалению, нам пришлось расстаться с Адой Наумовной несколько лет назад. Но, к величайшей нашей радости, мы все, бывшие и нынешние сотрудники библиотеки, с удовольствием встречаемся на общеинститутских мероприятиях. И всё также звучит красивый голос нашей "певуньи", ну уж а холодцы и шедевральные салатики в её исполнении всегда являются украшением каждого праздничного стола.

Я благодарна судьбе и провидению за встречу с этим замечательным человеком, а также очень рада возможности ещё раз признаться в моей любви к ней!

Г. Э. Фалина

## Александр Евгеньевич Усачёв. К 70-летию со дня рождения

21 февраля 2021 года исполнилось 70 лет Александру Евгеньевичу Усачёву, доктору физико-математических наук, профессору Казанского государственного энергетического университета, проработавшему в физтехе почти четверть века, с 1972 по 1996 год.

Александр Евгеньевич окончил физический факультет Казанского государственного университета по специальности радиофизика и электроника в 1973 году. Выбор профессии был не случайным: его родители, Евгений Петрович и Наталия Фёдоровна Усачёвы, были физиками. Наталия Фёдоровна была аспиранткой КФТИ, изучала электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) растворов. А. Е. Усачёв, тогда просто Саша Усачёв, пришёл в КФТИ ещё студентом для выполнения курсовой работы, а затем и дипломной работы в группу Юрия Васильевича Яблокова, которая тогда входила в отдел радиоспектроскопии, возглавляемый член-корр. АН СССР Борисом Михайловичем Козыревым. С декабря 1972 года он был зачислен на работу в качестве лаборанта. С первых дней Саша проявил себя как талантливый, смелый и самостоятельный экспериментатор. Он был ещё студентом КГУ, когда Юрий Васильевич Яблоков поставил перед ним задачу разработать и создать устройство для проведения экспериментов по электронному парамагнитному резонансу в диапазоне температур 6-140 К, другими словами, сделать систему для продувки гелия. Исследования, проводимые в группе Ю. В. Яблокова, остро нуждались в экспериментах при промежуточных температурах. А. Е. Усачёв прекрасно справился с поставленной задачей, и с того момента сотрудники группы Ю. В. Яблокова имели возможность проводить измерения ЭПР монокристаллов и порошков не только при 4.2 К, но и при промежуточных температурах. Первые измерения с использованием нового устройства были выполнены на комплексах двухвалентного иона кобальта, основное состояние которого в искажённом тетраэдрическом окружении расщепляется на два дублета, и при T > 4 К удалось наблюдать спектр от возбужденного дублета. Впоследствии эти эксперименты легли в основу дипломной работы А. Е. Усачёва "ЭПР Co(II) в соединениях с искажённой тетраэдрической координацией". Сейчас экспериментатору трудно представить, как можно обойтись без измерений в широком температурном диапазоне. Но это было почти пятьдесят лет назад, и тогда многое было впервые. Разработанная А. Е. Усачёвым система прослужила не одно десятилетие, уже и А. Е. Усачёв не работал в КФТИ, а сотрудники из группы Ю. В. Яблокова продолжали успешно её использовать.

Усачёв А.Е. проработал в КФТИ до 1996 года и прошёл путь от старшего лаборанта, затем инженера, младшего



Александр Евгеньевич Усачёв

научного сотрудника, научного сотрудника, до старшего научного сотрудника в лаборатории ЭПР твёрдого тела под непосредственным руководством Ю. В. Яблокова. За эти годы он не раз продемонстрировал способности настоящего экспериментатора, когда все подготовительные этапы исследования выполняются своими руками. К 1978 году группа Ю. В. Яблокова была преобразована в сектор ЭПР твёрдого тела, а затем в лабораторию с тем же названием, которая вошла в отдел твёрдого тела, которым руководил Максут Мухамедзянович Зарипов. В этот период вектор интересов смещается в сторону исследования монокристаллов. И А. Е. Усачёв берётся за выращивание монокристаллов. Он создаёт шесть установок для роста кристаллов по методу Бриджмена с необходимыми температурными режимами и градиентами, знакомится с методами приготовления и обезвоживания шихты и растит кристаллы, которые не удавалось вырастить другим сотрудникам.

Тем самым он создал материальную базу для выполнения своей диссертационной работы, и в 1982 году успешно защитил кандидатскую диссертацию на тему "Изучение методом ЭПР фазовых переходов в кристаллах ABCl<sub>3</sub>, содержащих ионы переходных групп".

Однако Александр Евгеньевич растил кристаллы не только для своих исследований, он обеспечивал и других сотрудников лаборатории монокристаллами. Например, на монокристаллах галогенидов со структурой эльпасолита, выращенных с оптимальной для каждого парамагнитного примесного иона концентрацией, изучались сверхтонкие взаимодействия с лигандами методом двойного электронноядерного резонанса под руководством Владимира Павловича Мейкляра. Результаты этих исследований вошли в диссертационные работы Сергея Михайловича Ахмина и Светланы Викторовны Юртаевой.

После защиты кандидатской диссертации Александр Евгеньевич продолжает изучать структурные фазовые переходы и одновременно интенсивно и плодотворно занимается исследованием эффекта Яна-Теллера в

Обсуждение планов работы. Слева направо: Борис Чумаков, Александр Усачёв, Владимир Петрашень, Ляйля Мосина и Юрий Васильевич Яблоков.



октаэдрических комплексах ионов двухвалентной меди. При его активном участии построена целостная картина эффекта Яна-Теллера в комплексах с <sup>2</sup>E основным состоянием при различной симметрии кристаллического поля ближайшего окружения. Показано, что при расчётах устойчивости конфигурации лигандов необходимо учитывать моду полносимметричных (нулевых) колебаний, что позволяет объяснить "таинственное" исчезновение и "появление" эффекта Яна-Теллера в соединениях меди. Показано, что динамика проявляется только в соединениях с кристаллическим полем типа "сжатия" в узком диапазоне величин деформаций, в соединениях с кубической симметрией кристаллического поля (классический эффект Яна-Теллера) и не проявляется в соединениях с деформацией типа "растяжения".

В 1996 году Александр Евгеньевич Усачёв перешёл на постоянную работу в Казанский филиал МЭИ (КГЭУ с 1999 года) на кафедру "Электрические станции" им. В. К. Шибанова на должность доцента. После защиты в 1999 году докторской диссертации был избран на должность профессора кафедры, на которую очередной раз был переизбран на срок пять лет в 2020 году. В 2005 году утверждён в звании профессор по кафедре "Электрические станции". В 2000-2001 годах был деканом вечернего электроэнергетического факультета.

В КГЭУ Александр Евгеньевич Усачёв продолжает активную научную деятельность, под его руководством защищены восемь кандидатских диссертаций. Многие его научные разработки связаны с вопросами защиты линий электропередач при ударах молний. За добросовестную преподавательскую и эффективную научную деятельность ему присвоено звание "Почётный работник сферы образования Российской Федерации".

И немного о других фактах из биографии А. Е. Усачёва, которые слегка в стороне от общего направления этой научной и педагогической темы. Александр Евгеньевич не всегда был профессором, научным деятелем и прочая, и прочая, и прочая. В молодые годы он был ещё и одним из ведущих спортсменов ТАССР по подводному спорту, неоднократным чемпионом ТАССР как по подводному ориентированию, так и по скоростным видам подводного спорта, преимущественно на наиболее популярных спринтерских дистанциях, стометровке плавания в ластах и ныряния на 50 м.

В 1970-1976 годах Александр Евгеньевич входил в основной состав сборной Татарстана на общероссий-



Вручение Александру Евгеньевичу Усачёву знака "Почётный работник сферы образования Российской Федерации".

ских соревнованиях по подводному ориентированию. Этот технический вид спорта, проводимый на открытых акваториях, требует от спортсмена, кроме умения быстро плавать с аквалангом, нередко в условиях весьма ограниченной видимости, ещё и умения квалифицированно применять довольно простые приборы (компас, измеритель пройденного расстояния — лаг и глубиномер) для наиболее быстрого и точного прохождения дистанций соревнований. Хорошая физическая подготовка и, главное, что его всегда отличало, умение

принять правильное решение в непростых условиях и дефиците времени, позволяли ему в течение ряда лет стабильно показывать результаты на уровне кандидата в мастера спорта.

По-видимому, благодаря этой спортивной закалке Александр Евгеньевич, а для нас коллега и соратник Саша, и в настоящее время полон энергии, бодрости, и являет собой образец творческого долголетия. Так держать!

В. К. Воронкова, С. А. Мигачёв, Л. В. Мосина

## Нина Георгиевна Куркина. К 70-летию со дня рождения

В 2021 году исполнилось 70 лет Нине Георгиевне Куркиной, работающей в КФТИ КазНЦ РАН с 1975 года. Начиналась её трудовая деятельность в нашем институте с должности старшего лаборанта в отделе квантовой акустики, где она стала активным помощником заведующего отделом В. А. Голенищева-Кутузова. Ей было поручено вести всю административно-хозяйственную деятельность лаборатории, включая внутреннее делопроизводство, документооборот между сотрудниками лаборатории и руководством института, контроль выполнения поступающих руководящих документов. Очень весомой была роль Нины Георгиевны в оформлении отчётов отдела по планам научных исследований в рамках бюджетного финансирования и по хозяйственным договорам. В её обязанности входил также учёт научного оборудования, приборов и других материальных ценностей, которые использовались сотрудниками отдела в своей научной деятельности. В 1981 году Нина Георгиевна окончила Казанский электротехникум связи и получила специальность "техник автоматической электромеханической связи". В 1883 году её перевели на должность старшего техника, а с января 1986 года на должность инженера. В отделе квантовой акустики Н. Г. Куркина проработала до октября 1990 года. С 22 октября 1990 года она перешла на работу в администрацию института, став заведующей канцелярией.

В институте уже мало осталось ветеранов, которые застали Нину Георгиевну как сотрудника отдела квантовой акустики, но сегодня каждый сотрудник и аспирант КФТИ знает, что канцелярией заведует Нина Георгиевна Куркина. Её деятельность связана с большим потоком документов и писем, что требует большого внимания, аккуратности, строго учёта и правильного хранения. В то же время выполнение обязанностей предполагает постоянное общение с сотрудниками, которые всегда спешат, всем всё надо



Нина Георгиевна Куркина

срочно, и только доброжелательное отношение Нины Георгиевны к сотрудникам позволяет разрешить все проблемы. Через канцелярию проходят приказы, документы, корреспонденция. Нина Георгиевна всегда напомнит, чтобы подготовили документы, и подскажет, что надо исправить. В её обязанности входит получать, регистрировать и доставлять исполнителям поступающие документы и текущую корреспонденцию, и организовывать отправку исходящей корреспонденции. Если сотрудники просят срочно отправить корреспонденцию, Нина Георгиевна всегда идёт навстречу. Большую помощь Н. Г. Куркина оказывает сотрудникам в оформлении наградных дел и согласовании их с вышестоящими инстанциями. Во многих вопросах Нина Георгиевна просто незаменима, как например, при оформлении приглашений для иностранных гостей и регистрации приезжающих иностранных гостей. Сейчас она этим занимается в рамках международного отдела ФИЦ КазНЦ РАН.

Характер Нины Георгиевны не позволяет ей ограничивать свою деятельность в институте только прямыми служебными обязанностями. Много лет она в составе локального организационного комитета принимала активное участие в организации и проведении ежегодной международной конференции "Современные достижения

магнитного резонанса" и в организации торжественного вручения Международной премии им. Е. К. Завойского.

Много сил отдаёт Нина Георгиевна профсоюзной работе. Будучи членом профкома института, она является идейным вдохновителем и организатором походов детей и внуков членов профсоюза на новогодние представления. Это кропотливая работа с распространителями билетов, и, конечно, с бабушками и дедушками, мамами и папами для выбора спектакля и представления по возрасту ребёнка, его характеру и увлечениям, чтобы наши дети приобщались к прекрасному и волшебному миру театрального искусства. Она помнит, как зовут детей сотрудников и их внуков, сколько им лет. Ежегодно Нина Георгиевна организует в дни весенних каникул проведение выставки детского творчества в здании на Сибирском тракте, напоминая коллегам, чтобы они не забыли принести поделки и рисунки своих детей на выставку, которые потом сама развешивает на стендах и подписывает. А потом организует для этих детей праздник с чаепитием, вручением подарков, с приглашением научного шоу или клоунов, или поиском сокровищ, вовлекая молодых родителей в организацию праздника, которого ждут и дети, и родители.

Среди человеческих качеств Нины Георгиевны можно выделить её оптимизм, спокойствие, доброжелательное отношение к окружающим. Никто в институте никогда не видел её в раздражённом состоянии. Это очень ценные качества для человека, работа которого связана с постоянным общением с сотрудниками института, не всегда умеющими чётко сформулировать проблему, которую надо решить. К счастью, Нина Георгиевна всегда может понять, что требуется, и найти нужные документы среди множества других бумаг. Своё отношение к Нине Георгиевне научные сотрудники института в полной мере выразили, присудив ей в 2015 году Почётную премию им. М. Л. Блатта за доброжелательность к научным сотрудникам и неформальное отношение к своим обязанностям. Следует отметить, что трудовая и общественная деятельность Нины Георгиевны в институте отмечена 17 благодарностями, а в 2001 году она награждена Почётной грамотой Российской академии наук и Профсоюза работников РАН.

В завершение хочется пожелать Нине Георгиевне хорошего здоровья и активного долголетия.

В. Ф. Тарасов, В. К. Воронкова, Р. М. Ерёмина

## Ирина Петровна Сиразетдинова. К 70-летию со дня рождения

Сиразетдинова Ирина Петровна работала бухгалтером в КФТИ с 1970 по 1987 год. Она родилась 15 августа 1951 года, в 1969 году поступила в институт советской торговли. В 1970 году И. П. Сиразетдинову приняли на должность бухгалтера, а в 1984 году её перевели на должность старшего бухгалтера. Сотрудники всегда отмечали её доброжелательность и высокий профессионализм. С 1 октября 1987 года ставка бухгалтера решением Президиума АН СССР была передана в Институт языка и литературы, поскольку ИЯЛИ перешёл на самостоятельный баланс. В августе 1987 года Ирина Петровна уволилась из КФТИ.

> Д. В. Ильматова, по материалам архива

#### Памяти...

## Памяти Евгения Ивановича Штыркова. К 85-летию со дня рождения

Кажется, только что на страницах Ежегодника поздравляли с 80-летием Заслуженного деятеля науки Татарстана и Российской Федерации, дважды лауреата Государственной премии СССР по физике, автора открытия профессора Евгения Ивановича Штыркова, а вот уже и 85-летие замаячило 22 декабря 2021 года. Но к нашей глубокой печали, коварный ковид внёс свои жестокие коррективы, и 10 сентября 2021 года, не дожив трёх с половиной месяцев до 85-летия, Евгений Иванович покинул этот мир.

Евгений Иванович связал свою жизнь с Казанским физтехом не сразу после университета, а в 1971 году, когда уже состоялся как учёный, работая начальником лаборатории в ГИПО – был кандидатом физ.-мат. наук и имел 20 опубликованных статей и авторских свидетельств по новым направлениям – голографии и лазерам.

Вспоминает старинный друг Штыркова, профессор, доктор технических наук Анатолий Васильевич Лукин главный научный сотрудник, научный руководитель направления дифракционной и асферической оптики АО "НПО ГИПО":

"С Евгением Ивановичем Штырковым я познакомился в начале сентября 1961 года, когда по окончании физфака



Евгений Иванович Штырков (22.12.1936-10.09.2021)

ЛГУ по специальности "радиофизика" был распределён в ГИПО, в Оптическую лабораторию. Руководителем одной из групп в этой лаборатории как раз и был Е. И. Штырков. Тематика НИОКР группы – оптическая связь. За девять месяцев интенсивной работы под его руководством и непосредственном участии нам удалось создать экспериментальный образец аппаратуры, который в июле-октябре 1962 года был испытан с весьма положительными результатами в Крыму, в одной из морских воинских частей. Затем во всём мире и в ГИПО, в частности, наступила "лазерно-голографическая" эра, в ходе





Е. И. Штырков (справа) и А. В. Лукин (в центре) во время эксперимента на воздушном шаре по обнаружению "эфирного ветра". Максимальная высота была 2000 м.

которой был выполнен цикл НИОКР по исследованию низкотемпературной плазмы как активной среды для создания газоразрядных лазеров. Женя увлёкся исследованием свойств высоковольтного импульсного разряда в инертных газах с целью поиска и создания условий инверсной заселённости рабочих уровней атомов лазерных линий (в дальнейшем по этой тематике он подготовил и блестяще защитил кандидатскую). Вскоре после этого он перешёл в КФТИ им. Е. К. Завойского и наше общение сократилось до совместных рыбалок и турпоходов. Особую прелесть составляли зимние рыбалки на Волге, Каме, Казанке, Мёше, Свияге. А многодневные походы в Марийские леса, когда сплавлялись на плотах в половодье по Илети до Волги! Но мы и там всегда находили возможность обсуждать новые идеи!

Именно в такой обстановке зародилось и сформировалось научно-техническое предложение по экспериментальному обнаружению "эфирного ветра". Был изготовлен макетный образец прибора, с которым мы трижды сделали попытки обнаружить этот "ветер": два раза на Камчатке, на вулкане Карымский (в августе 1989 года и сентябре 1991 года) и на воздушном шаре (Казань – Высокая Гора, август 2009 года). При этом я всегда старался прилежно выполнять функции ассистента, а затем частично и оппонента".

А за несколько лет до этого Евгений Иванович, вооружённый самодельным интерферометром, вместе с молодым сотрудником своей лаборатории Владимиром Лобковым пытались обнаружить "эфирный ветер" на Памире, в обсерватории на высоте 5 тысяч метров. Он был уверен в своей правоте, поэтому упорно добивался результата, несмотря на временные неудачи.

А. В. Лукин: "В дальнейшем Евгений Иванович развил и "отшлифовал" эти идеи на новой экспериментальной основе путём анализа данных станций слежения

за геостационарными спутниками. Они представлены в сборнике статей "Эфирный ветер" под ред. В. А. Ацюковского и в отдельной публикации. В частности, с использованием этих данных им были получены значения орбитальной компоненты скорости Земли (29.4 км/сек) и скорости абсолютного движения Солнечной системы (600 км/сек), превосходно согласующиеся с известными данными наблюдательной астрономии. Тем самым мы посчитали, что было опровергнуто положенное в основу специальной теории относительности утверждение о независимости скорости света, измеряемой наблюдателем в движущейся системе координат".

Славный жизненный путь и выдающиеся научные достижения Евгения Ивановича, его вклад в развитие Казанского физико-технического института КазНЦ РАН за почти полувековой период подробно описывали ученики и коллеги в связи с 70-летием (Галяутдинов М.Ф., Моисеев С.А.: Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2006. Ежегодник, с. 223-225. Казань, ФизтехПресс 2007), 75-летием (Галяутдинов М.Ф., Моисеев С.А.: Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2011. Ежегодник, с. 177. Казань, ФизтехПресс 2012), 80-летием (Галяутдинов М.Ф., Курбатова Н.В.: Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2016. Ежегодник, с. 176-177. Казань, ФизтехПресс 2017).

Хочется вспомнить, какой это был человек, Евгений Иванович Штырков.

Внешне это был стройный, спортивный человек. Он умел шутить и ценил хорошую шутку. В молодые годы он играл на трубе (к сожалению, работая в физтехе, ни разу не вышел с ней на сцену), а однажды летом Евгений Иванович с друзьями путешествовал по Крыму на велосипеде. Он был азартный и удачливый рыбак. Отдыхая летом с семьёй на нашей базе отдыха Голубой залив, не пропускал утренний клёв: на рассвете уплывал на вёсельной лодке к фарватеру и уже к завтраку возвращался с великолепной добычей, которая сразу отправлялась на сковородку.



22 декабря 1996 г. Своё 60-летие Евгений Иванович отмечал скромно, в лаборатории, в компании учеников и коллег, с неизменными вкуснейшими пирогами, которые испекла жена, бывшая сокурсница по Казанскому университету Лия Николаевна. Слева направо. Стоят: М. Ф. Галяутдинов, Н. Л. Невельская, Н. В. Курбатова, В. С. Лобков, Л. Буйнов. Сидят: С. А. Моисеев, Е. И. Штырков, А. А. Бухараев.

КФТИ. Дискуссия в кулуарах конференции.



Он был демократичен, в любое время доступен для обсуждения любых научных проблем, всегда готов помочь разобраться с непонятными вопросами. Щедро делился с учениками своими глубокими знаниями физики. Он не был нянькой для своих учеников, предоставлял им максимум свободы. И в то же время легко взял "под своё крыло" молодую сотрудницу из ГИПО, которая попросила его быть научным руководителем, и помог ей в работе над кандидатской диссертацией по голографии.

Им всегда двигали какие-то идеи. Евгений Иванович не признавал безусловно авторитетов в том или ином вопросе, не исследовав сам глубоко тот вопрос. При этом он упорно старался докопаться до самой сути, а потом мог потратить много времени, чтобы убедить собеседника в

правильности своего понимания. Это было удивительно, когда доктор наук мог вдохновенно объяснять вчерашней студентке сложнейшие вещи, причём так наглядно и просто, что даже ей было понятно. С ним можно было часами обсуждать многие вопросы. Он был интересным живым собеседником, никогда не ставил себя выше, мог внимательно слушать, стремился объективно оценивать полученные нами

результаты, вдохновлять на новые задачи.

Запомнились неформальные встречи и беседы с Евгением Ивановичем, которые всегда проходили в дружеской, приятной, располагающей к общению обстановке. Он часто приглашал к себе в кабинет на научные беседы, которые порой переходили в разговоры обо всём, чаще о Большой науке, о том кто и как достигал научных результатов. Нередко обсуждали эксперименты по проверке фундаментальных положений квантовой теории. Постановку таких экспериментов он считал особенно важным и сам всегда стремился ставить такие эксперименты. Эти беседы очень помогли нам в нашей дальнейшей деятельности. Мы часто играли с ним в шахматы, причём не только в институте, но и на базе



2007 г. Путешествие в Прагу со старшей дочерью Машей.



Пражские красотки.

2007 г. Прага. Ничто человеческое не чуждо: Евгений Иванович с трудом одолел жареную свиную рульку...





отдыха КФТИ на Волге, правда Лия Николаевна, супруга Евгения Ивановича, следила, чтобы мы не слишком его утомляли. Чаще всего мы играли пятиминутные блицпартии. Он играл очень сильно, с желанием, сопровождая игру шутками, не уступая нам (мы - это Сергей Моисеев, Владимир Лобков и Мансур Галяутдинов), и часто выигрывал. Не раз мы всей нашей командой устраивали шахматные матчи с лабораторией И. Б. Хайбуллина. После этих соревнований были чаепития, раздача призов, много шуток и интересных бесед.

Евгений Иванович мог легко свернуть с наезженной дороги и с головой окунуться в новые проблемы. Так, в начале 2000-х он стал активно сотрудничать с группой проф. Х. В. ден Хартога (Нидерланды), исследуя оптическим методом облучённые электронами галогениды щелочных металлов. Это сотрудничество было плодотворным и продолжалось не один год.

С 1971 по 2013 г. в Казанском физтехе Евгений Иванович Штырков прошёл путь от старшего научного сотрудника, заведующего лабораторией до главного на-



Евгений Иванович в возрасте 70+ в позе йога осваивает новый мобильник.

учного сотрудника, стал доктором физ.-мат. наук, профессором, дважды лауреатом Государственной премии СССР по физике, автором открытия, Заслуженным деятелем науки Республики Татарстан и Российской Федерации, лауреатом международных наград. И даже после того, как серьёзные проблемы со зрением вынудили Евгения Ивановича уволиться и перейти, как сейчас говорим, "на удалёнку", он продолжал усердно трудиться дома.

Евгений Иванович умел и азартно работать, и азартно отдыхать, причём не только на даче в Набережных Морквашах или на базе отдыха с женой, внуками и рыбалкой. Вряд ли в физтехе есть ещё кто-нибудь, кто в возрасте 70+ летал бы на пароплане в Турции над Средиземным морем вместо спокойного пляжного отдыха. А наш шеф летал! Он с удовольствием путешествовал по Европе с семьёй старшей дочери.

Евгений Иванович всегда был в прекрасной физической форме, потому что был приверженцем здорового образа жизни: не имел вредных привычек, и дома проходил километры на беговой дорожке.

Последние годы, превозмогая проблемы со зрением, Евгений Иванович продолжал настойчиво работать дома, пока мог видеть экран мощного монитора. В Ежегоднике 2018 опубликована статья, написанная в это время. В этой работе обосновывается необходимость учёта влияния движения Земли на данные, получаемые при наземных наблюдениях за траекториями космических аппаратов (космических кораблей, искусственных спутников). (Е. И. Штырков. "Влияние движения Земли на результаты слежения за космическими летательными аппаратами". Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2018. Ежегодник, с. 87–89. Казань, ФизтехПресс 2019.)

Евгений Иванович был прекрасным мужем своей единственной Лии Николаевны, заботливым отцом двух замечательных девчонок, любящим дедом двоих внуков и правнучки.

Печально вместо поздравления с могучим юбилеем писать воспоминания о выдающемся Российском учёном и замечательном человеке, каким был Евгений Иванович Штырков. Светлая ему память.

# Памяти Масгута Мазитовича Шакирзянова. К 70-летию со дня рождения

Шакирзянов Масгут Мазитович закончил физический факультет КГУ по кафедре теоретической физики в 1973 году. Он - доктор физико-математических наук, имел звание профессора по специальности "физика магнитных явлений", работал заведующим лабораторией магнитоакустики Казанского физико-технического института им. Е. К. Завойского, руководил центром акустических исследований, обеспечивающим проведение уникальных измерений при экстремальных значениях частоты и мощности акустических импульсов, являлся достойным представителем Казанской физической школы. Его работы по резонансным явлениям в акустических полях и магнитоакустике сильных магнетиков получили широкое признание как в России, так и за рубежом. В последние годы научная работа М. М. Шакирзянова была сосредоточена, главным образом, на исследовании влияния сильного магнетизма на упругие и оптические свойства твёрдых тел. Именно об этом периоде его работы я хочу рассказать подробнее.

В начале двухтысячных годов вышла фундаментальная монография известного уральского учёного Е. А. Турова в соавторстве с рядом сотрудников Института физики металлов Екатеринбурга, в которой были рассмотрены вопросы физических свойств антиферромагнетиков на основе симметрийного подхода. В данной монографии было теоретически предсказано существование в этих кристаллах ряда физических эффектов в магнитооптике и магнитоакустике, которые могли, по мнению авторов, представлять и существенный практический интерес для разработчиков устройств твёрдотельной электроники. Поэтому в КФТИ, где имелся существенный задел в данной области, было принято решение развернуть более интенсивные экспериментальные исследования в этом направлении. Решающая роль здесь принадлежала Масгуту Мазитовичу. Он сумел заинтересовать экспериментаторов и руководство института, была организована лаборатория магнитоакустики (МА), в состав которой, наряду со штатными сотрудниками института, входили и сотрудники Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). В результате материал их диссертаций – кандидатской и докторской Марата Фердинантовича Садыкова и кандидатской Дмитрия Алексеевича Иванова, в наибольшей степени был получен в лаборатории МА КФТИ на экспериментальных установках, созданных, в том числе, и при их активном участии.

По предложению Масгута Мазитовича и при его непосредственном участии были развёрнуты экспериментальные исследования влияния антиферромагнетизма на упругие и оптические свойства кристаллов. В работах по этому



Масгут Мазитович Шакирзянов. (03.05.1951 - 09.03.2013)

направлению в лёгкоплоскостном антиферромагнетике а-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> впервые были экспериментально обнаружены такие антиферромагнитные эффекты, как поворот плоскости поляризации поперечного звука, прошедшего через образец; осцилляции его интенсивности в зависимости



Основной состав лаборатории магнитоакустики. Слева направо. Сидят: Х. Г. Богданова, М. М. Шакирзянов. Стоят: А. М. Шегеда, С. А. Мигачёв, Т. Х. Кодирова.



Рабочий момент. 112 комната. С. А. Мигачёв и М. Ф. Садыков.

от величины магнитного поля; превращение линейно поляризованного звука в эллиптически поляризованный; экспериментально обнаружены полезависимая коническая рефракция при распространении поперечного звука вдоль тригональной оси и эффект разделения звуковой энергии на два потока. Следует особо подчеркнуть умение Масгута Мазитовича наиболее ярко представлять впервые полученные результаты, что позволяло без проблем их опубликовывать в ведущих физических журналах.

Отдельно следует отметить, что сотрудники КГЭУ, активно работавшие в составе лаборатории магнитоакустики, такие как М. Ф. Садыков и Д. А. Иванов, и в настоящее время продолжают успешно трудиться в КГЭУ.

Безвременная кончина Масгута Мазитовича Шакирзянова стала большой утратой для его родных и близких и коллег по институту.

С. А. Мигачёв

Масгут Мазитович активно занимался научно-педагогической и научно-организационной деятельностью. Под его руководством были защищены пять кандидатских диссертаций, а один из его учеников стал доктором физико-математических наук. Признанием научных заслуг и редких человеческих качеств М. М. Шакирзянова была его многолетняя работа в Учёном совете КФТИ КазНЦ РАН. Он являлся Учёным секретарём диссертационного совета Д 002.191.01 по защите докторских диссертаций при КФТИ КазНЦ РАН и в течение 20-ти лет успешно организовывал его работу. Его принципиальность, требовательность и тщательная работа с диссертантами способствовали высокому научному уровню защиты кандидатских и докторских диссертаций.

Вместе с тем М. М. Шакирзянов вёл активную общественную работу: в течение многих лет он был членом профсоюзного комитета КФТИ КазНЦ РАН, являлся председателем комиссии института по социальному страхованию. Масгут Мазитович был сердечным и очень отзывчивым человеком. Его советы, внимание, участие и поддержку в трудных жизненных ситуациях всегда ощущали сотрудники института.

Масгут Мазитович был увлечённым рыболовом.

К сожалению, 25 лет назад на зимней рыбалке у него случился сильнейший сердечный приступ, усугубившийся серьёзными проблемами с позвоночником - старыми травмами, полученными в молодости, когда надо было зарабатывать деньги на кооперативную квартиру. Второй сердечный приступ 9 лет назад, также случившийся на рыбалке, оказался смертельным.

Р. М. Ерёмина

# Памяти Натальи Евгеньевны Домрачевой. К 70-летию со дня рождения

Наталья Евгеньевна Домрачева родилась в г. Полярный Мурманской области 14 августа 1951 года. Окончила школу в г. Североморске в 1968 году. Поступив в Казанский университет, закончила его по специальности радиофизика и электроника в 1973 году.

С 1974 года и до последних дней Наталья Евгеньевна работала в Казанском физико-техническом институте в лаборатории молекулярной радиоспектроскопии, защитила кандидатскую (в 1987 году) и докторскую (в 2010 году) диссертации.

Первый этап научной деятельности Натальи Евгеньевны, нашедший отражение в кандидатской диссертации, был связан с ЭПР-исследованием комплексов переходных металлов в жидкокристаллической матрице. Второй этап был посвящён исследованиям методом ЭПР физических свойств новых металломезогенов железа, меди и хрома, созданных в лаборатории МРС КФТИ и лабораториях Университета г. Байройт (Германия), результаты этих исследований составили основу её докторской диссертации.

В Университете г. Байройт произошло знакомство Домрачевой Натальи Евгеньевны с химиком Груздевым Матвеем Сергеевичем, которое привело к длительному и плодотворному сотрудничеству и возникновению третьего этапа её научной деятельности, направленного на исследование железосодержащих магнитных наноструктур с термо- и фотоуправляемыми свойствами на основе самоорганизующихся жидкокристаллических дендримеров. По материалам части этих работ в 2017 году под руководством Натальи Евгеньевны защитила кандидатскую диссертацию аспирантка Валерия Евгеньевна Воробьёва.

Наталья Евгеньевна была очень увлечена проведением и анализом ЭПР-исследований этих новых соединений, у неё было много планов по их модернизации с целью получения ещё более интересных многофункциональных материалов, обладающих двумя и более свойствами и возможностью, влияя на одно из свойств, управлять другим. К основным результатам этого периода можно отнести обнаружение в дендримерном спин-кроссовер комплексе Fe(III) второй генерации "магнито-ферроэлектрического кроссовера", теоретически предсказанного И. Берсукером в 2012 году и заключающегося в одновременном изменении спинового состояния центров Fe(III) и их электронной поляризации. Так же для этого комплекса было обнаружено сосуществование антиферромагнитного упорядочения, магнитоэлектрического эффекта и магнитоферроэлектрического кроссовера.

Наталья Евгеньевна была замечательным человеком, доброй и внимательной, заботилась об окружающих её людях. Любила доводить начатое дело до конца. Посвящала



Наталья Евгеньевна Домрачева (14.08.1951-14.06.2018)

много времени научной деятельности, что отражалось на наличии грантов, росте количества публикаций, выходе монографии.

Из воспоминаний Груздева М.С. (с.н.с., Институт химии растворов РАН) о знакомстве и сотрудничестве с Домрачевой Н.Е.:

"Мне вспоминается, как я познакомился с этой посвоему гениальной, но "неуживчивой" дамой, с которой сотрудничал с 2006 по 2018 годы в научном аспекте создания металлсодержащих дендримеров. Была весна 2005 года, университет города Байройта, Бавария. Будучи аспирантом, я стажировался в группе Гюнтера Латтермана (G. Lattermann). Все его сотрудники тогда готовили образцы для какой-то Натальи, которая должна была приехать и начать проводить измерения дендримеров. Меня тоже подгоняли: очисти растворитель, сделай свои образцы и т.д. Честно, я не очень обращал внимание на всю эту суету. Есть план стажировки, и это было в приоритете. В один из весенних дней уже во второй половине дня занимаюсь перегонкой растворителей, в лабораторию заходит "женщина в шубе". В меховой шубе! На улице тепло, в куртке нараспашку можно ходить, а тут – шуба! Стоит и смотрит. Я тоже смотрю.

- Привет!
- Здравствуйте.
- Лаура здесь?

Так звали аспирантку Латтермана, с которой Домрачева на тот момент сотрудничала.

- Нет, но если хотите, можете её подождать.
- Ты Матвей?
- А Вы та самая Наталья, которую ждут?

Слово за слово, разговорились. Оказывается, летела она из Казани прямо в Нюрнберг. Дома мороз, а в Германии уже тепло. И так далее, и тому подобное. Потом, уже незадолго до её отъезда из Байройта, прогуливаясь по "панарам-роуд", обсуждали дальнейшие планы и возможное сотрудничество. Наталья Евгеньевна взялась исследовать мои образцы с железом(III), а мне хотелось понять, как устроен координационный узел у синтезированных мной металлокомплексов. Так и началась совместная работа. Наталья Евгеньевна была "одержима" своей частью работы. Отличалась внимательным анализом полученных спектров ЭПР, находя в них интересные особенности – "изюминку", как она любила говорить. Работать с ней было интересно, увлекательно. К сожалению, в последние годы её характер и понимание научной этики изменились не в лучшую сторону. Возможно, так проявляла себя коварная болезнь. Всё это сказывалось на результативности и, увы, на рабочих моментах, в обсуждении результатов. Становилось понятно, что, скорее всего, взаимовыгодное сотрудничество следует прекратить. Её "лебединой песней" стал грант РФФИ программы "мк" 2018 года. Над его заявкой мы плодотворно работали, оставив в стороне прежние разногласия, дав ещё один шанс коллаборации нескольких научных групп. Буквально процитирую её слова: "Понятно, что сотрудничество приносит больше пользы, чем сиюминутное перетягивание одеяла на себя".

Этой заявкой на грант Домрачева Н.Е. была увлечена не на шутку. Она словно помолодела и "фонтанировала" идеями об интерпретации первых результатов, полученных на наночастицах оксида железа в дендримерных матрицах высоких генераций. Говорила, что отвлечётся на простую операцию и снова вернётся к научной деятельности. Тем неожиданнее стал звонок с её личного номера, когда молодой женский голос сообщил: "Мама умерла, ушла, её больше нет". Это был шок, нереальность происходящего. А в сентябре пришло письмо, что проект поддержан. Мы с коллегами опубликовали первые результаты в журнале Polyhedron, не вводя в чёрную рамку фамилию своего соавтора N. E. Domracheva, отдавая должное её упорству, целеустремлённости и компетентности.

Светлая память гениальной Наталье Евгеньевне, которая из хаоса мыслей и результатов создавала научные статьи "с изюминкой".

В. Е. Воробьёва, М. С. Груздев

# Памяти Веры Алексеевны Роль-Шиляевой

8 июля 2021 года неожиданно ушла из жизни Вера Алексеевна Роль-Шиляева, которая проработала в институте с 1971 по 2011 год. Вера Алексеевна была исключительно честным, порядочным и надёжным человеком. Она начала работать в институте в апреле 1971 года в должности техника связи на АТС. 1971 год – это был год переезда сотрудников физтеха из старого здания с ул. Лобачевского в новое на Сибирском тракте. АТС была ещё не запущена и даже не смонтирована. Монтаж и запуск автоматической телефонной станции была произведена при непосредственном руководстве Веры Алексеевны. АТС безупречно проработала до 2007 года и это заслуга Веры Алексеевны, которая была грамотным и высококвалифицированным специалистом.

В марте 1975 года ею был произведён монтаж и пуск оперативной директорской связи.

За успехи в трудовой деятельности Вера Алексеевна была награждена Почётной грамотой РАН, неоднократно удостаивалась благодарности, её фотография часто украшала Доску почёта института, ей было присвоено звание "Ударник коммунистического труда", она также была лауреатом Премии им. М. Л. Блатта.



Вера Алексеевна Роль-Шиляева (1.09.1938 - 8.07.2021)

В 1999 году Вера Алексеевна начала работать старшим инспектором отдела кадров института по внутреннему совместительству, а с 2008 года полностью перешла работать в отдел кадров института. Отзывчивая, приятная в общении она пользовалась большим уважением среди сотрудников института.

Вера Алексеевна надолго останется в памяти наших сотрудников как человек, внёсший большой вклад в развитие института, как исключительно трудолюбивый, порядочный, надёжный сотрудник.

## Памяти Виталия Владимировича Самарцева

Звоните поздней ночью мне, друзья, Не бойтесь помешать и разбудить; Кошмарно близок час, когда нельзя И некуда нам будет позвонить. Игорь Губерман

18 июля 2021 года на 82-м году жизни скончался доктор физико-математических наук, профессор, Заслуженный деятель науки Российской Федерации и Республики Татарстан, Виталий Владимирович Самарцев - замечательный человек, учёный, руководитель и учитель. Не будет преувеличением сказать, что для многих и многих наших коллег и друзей в Казани, в России и во всём мире весть о его смерти отозвалась искренней болью в душе и внезапно возникшим чувством ничем не восполнимой звенящей пустоты. Как много нас, вовлечённых в орбиту его притягательной натуры, энергии, энтузиазма, азартного научного поиска - тех, для кого встреча с Виталием Владимировичем определила весь дальнейший путь в науке и послужила примером неистребимого оптимизма и поистине альтруистического служения своему делу.

Подобно многим представителям своего поколения, он был классическим примером того, что сегодня принято называть "self-made man". Так говорят о людях, достигших успеха собственными силами, о тех, кто в буквальном смысле сделал себя сам, без посторонней помощи и связей, без влияния среды, не благодаря, а скорее вопреки жизненным обстоятельствам. Его детство и юность пришлись на тяжёлые военные и послевоенные годы. Он рано лишился отца. В 1939 году Самарцев Владимир Петрович был призван в Советскую Армию, в танковые войска, воевал на советско-финской войне, откуда вернулся с серьёзным поражением лёгких и вскоре умер. Мама - Асия Ашрафзяновна Фазлуллина, растила сына одна, но несмотря на все трудности бытия, поощряла его стремление к образованию. Понимая, как нелегко приходится матери, после окончания в 1954 году школы-"семилетки" 14-летний Виталий Самарцев поступил в Казанский авиационный техникум, куда его, круглого отличника, приняли без вступительных экзаменов. Хотелось как можно быстрее получить профессию, чтобы пойти работать и стать опорой семье. Студентом кафедры теории относительности и гравитации физического факультета Казанского университета Виталий Самарцев станет только в 1963 году. К этому времени за его плечами уже будут четыре года учёбы в техникуме и последующая работа в качестве моториста 5-го разряда на Казанском моторостроительном заводе, срочная служба в армии (Воздушно-Десантное Отделение – ВДО),



Виталий Владимирович Самарцев (29.10.1939–18.07.2021)

а после демобилизации - работа в качестве инженера группы главного металлурга технического отдела МВД ТАССР, затем работа инженером конструкторского отдела Казанского филиала всесоюзного НИИ экспериментальной хирургической аппаратуры и инструментов (КФ ВНИИЭХАиИ) при Казанском медико-инструментальном заводе и три курса вечернего отделения Казанского авиационного института (КАИ). В своих воспоминаниях о первых днях на физическом факультете он писал: "Моими сокурсниками были юные ребята... Я же был 24-летним крепким парнем с непростым прошлым и огромной жаждой знаний, смотревшим на преподавателей так, как будто я сам платил им зарплату". Учился он блестяще и в 1966 году, получив диплом с отличием, был рекомендован в аспирантуру КФТИ. В 1969 году окончил её с представлением кандидатской диссертации "Вопросы теории световых и фотонных индукций и эхо", которую успешно защитил в 1970 году, получив степень кандидата физико-математических наук по специальности "теоретическая и математическая физика". Спустя всего десять лет он подготовил и в 1981 году защитил докторскую диссертацию "Исследование эффектов нелинейного взаимодействия когерентного излучения с резонансными средами" с последующим присвоением ему степени доктора физико-математических наук по специальности "оптика".

Свою трудовую деятельность в КФТИ В. В. Самарцев начал в октябре 1969 года. С этого момента и до последних дней вся его жизнь была неразрывно связана с Казанским физтехом. Этапы этого большого и славного пути от младшего научного сотрудника отдела квантовой акустики до главного научного сотрудника института и руководителя лаборатории нелинейной оптики отражены в публикациях Ежегодника КФТИ за 2014 и 2019 годы [1, 2], приуроченных к 75-летию и 80-летию со дня рождения Виталия Владимировича, и особенно подробно и занимательно изложены им самим в его мемуарах. Ученик У. Х. Копвиллема и В. Р. Нагибарова, он продолжил основанное ими в КФТИ научное направление светового (фотонного) эха, развив его в области теории,

и, что особенно важно, приложив огромные усилия к созданию уникальных экспериментальных установок, что позволило получать оригинальные результаты мирового уровня. Тонко чувствуя тенденции развития науки, он всегда стремился сконцентрировать усилия возглавляемого им научного коллектива на решении самых актуальных и перспективных задач. Именно благодаря его знаниям, интуиции и бесспорному таланту учёного-организатора, учёного-руководителя в Казани была создана солидная научная школа по когерентной, нелинейной и квантовой оптике, пользующаяся заслуженным авторитетом в нашей стране и за её пределами.

Наука была любовью всей его жизни, самым, на его взгляд, увлекательным и благородным родом деятельности. Эту философию он прививал своим студентам, которым дал путёвку в профессию, своим соратникам по научной работе в Казанском физтехе, своим товарищам и единомышленникам в научных коллективах по всей России, с которыми мы дружили, сотрудничали и по-хорошему соперничали все эти годы. Все без исключения, кому посчастливилось учиться у него, работать с ним или хотя бы эпизодически пересекаться на научных форумах, признавали, каким неординарным и разносторонним человеком был Виталий Владимирович:

Талантливый учёный. Яркий представитель казанской научной школы. Его работы по фотонному эху и оптической спектроскопии, по динамической голографии, по квантовой оптике и квантовой памяти, по самоиндуцированной прозрачности и переходным процессам, по сверхизлучению и лазерному охлаждению известны во всём мире. Автор и соавтор более чем 500 научных статей, целого ряда учебных пособий, патентов, а также 10 научных монографий [3-12], опубликованных ведущими отечественными академическими издательствами, из которых четыре были переведены на английский язык и изданы в Великобритании и США [13-16]. Последнее обстоятельство было для Виталия Владимировича предметом особой гордости, поскольку бесспорно свидетельствовало о международном признании его вклада в мировую науку. Заслуженный деятель науки Республики Татарстан (1995 г.) и Российской Федерации (2001 г.). Лауреат Государственной премии Республики Татарстан в области науки и техники (2009 г.) за цикл работ "Когерентные и коллективные явления в нелинейной и квантовой оптике". Лауреат премии издательской компании МАИК "Наука" (1998 г.) за лучшую публикацию в издаваемых ею журналах. Член редакционной коллегии международного журнала "Laser Physics" и на протяжении многих лет - редактор тематических выпусков журнала "Известия РАН. Серия физическая".

Неутомимый организатор научной деятельности. Основатель, идейный вдохновитель и бессменный руководитель лаборатории нелинейной оптики в КФТИ им. Е. К. Завойского. Со свойственной ему энергией он неустанно развивал связи с научными центрами и коллективами в России и по всему миру, инициируя и осуществляя руководство исследованиями в рамках

совместных проектов. Организатор ставших традиционными и вошедших в список научных мероприятий РАН симпозиумов по фотонному эху и когерентной спектроскопии - PECS (1973, 1981 - Казань, 1985 -Харьков. 1989 — Куйбышев. 1993 — Волга-лазер-тур. 1997 – Йошкар-Ола, 2001 – Новгород Великий, 2005 – Калининград, 2009 – Казань, 2013 – Йошкар-Ола, 2017 – Калининград, 2021 – Казань) и чтений по квантовой оптике – IWQO (1989–1992 – Казань, 1993 – оз. Таир, Республика Марий Эл, 1994 - Казань, 1995 - панс. "Автомобилист", Республика Марий Эл, 1999 – Казань, 2003 - Санкт-Петербург, 2007 - Самара, 2011 - Волгоград, 2015 - Москва, Троицк, 2019 - Владимир). В знак признания его заслуг перед научным сообществом и личного вклада в проведение этих конференций, участники XII симпозиума PECS-2021 (25-30 октября 2021 г., Казань) на своём заключительном заседании 30 октября 2021 года единогласно проголосовали за предложение, совместно выдвинутое программными и организационными комитетами PECS и IWQO, - присвоить международному симпозиуму по фотонному эху и когерентной спектроскопии и международным чтениям по квантовой оптике общее название "Самарцевские Чтения" и проводить их в дальнейшем каждые два года как единое мероприятие. І Самарцевские Чтения состоятся осенью 2023 года в г. Светлогорск Калининградской области.

Популяризатор научного знания. Инициатор издания и редактор переводов на русский язык наиболее интересных и передовых книг зарубежных авторов в области когерентной и квантовой оптики, квантовых вычислений и связи: Мандель Л.А., Вольф Э. "Оптическая когерентность и квантовая оптика", Москва: Физматлит (2000); Скалли М.О., Зубайри М.С. "Квантовая оптика", Москва: Физматлит (2003); Имре Ш., Балаж. Ф. "Квантовые вычисления и связь", Москва: Физматлит (2008); Новотный Л., Хехт Б. "Основы нанооптики", Москва: Физматлит (2009).

Педагог и наставник. В период 1986-1990 гг. - преподаватель кафедры общей физики Казанского химикотехнологического института (КХТИ). В 1990 году ему было присвоено звание "профессор" по специальности "оптика". С 1990 года – профессор кафедры оптики и нанофотоники Казанского госуниверситета. Научный руководитель, воспитавший 21 кандидата и 8 докторов наук. Заместитель председателя диссертационного совета КФУ по оптике. Проректор молодёжной научной школы по когерентной оптике и оптической спектроскопии- КООС, ежегодно проводимой в Казани, начиная с 1997 года.

И, наконец, самый человечный человек. Понимающий и чуткий, всегда готовый поддержать, помочь, вдохновить. Душа любой компании. Прекрасный собеседник. Рассказчик. Любитель поэзии и автор двух автобиографических книг: "Жизнь моя, иль ты приснилась мне?", Казань: Казанский ун-т (2011) и "Звучат шаги – мои друзья уходят", Казань: Казанский ун-т (2013), в которых с нежностью и теплотой рассказал о своей семье и друзьях, о коллегах и учителях,

о прожитой такой большой жизни, поделился своими мыслями о прошлом и планами на будущее.

В ответ на известие о его смерти сотрудники лаборатории нелинейной оптики получили множество откликов: коллективных (от научных организаций, исследовательских лабораторий и групп) и персональных. Отрадно сознавать, что среди них не нашлось ни одного, написанного формальным языком. Выражая свои соболезнования, коллеги и друзья делились с нами и друг с другом своими собственными воспоминаниями о Виталии Владимировиче, об обстоятельствах их знакомства, совместной работы или отдыха, своими размышлениями о его роли в науке, присылали нам фотографии из личных архивов. Позволим себе привести здесь лишь несколько цитат, наиболее точно, на наш взгляд, характеризующих самую суть и масштаб его личности:

"Виталий Владимирович сделал необычайно много для развития нелинейной оптики. Полученные им научные результаты навсегда вошли в анналы нелинейной оптики и спектроскопии..."

акад. НАН Беларуси Сергей Яковлевич Килин, научный руководитель Центра "Квантовая оптика и квантовая информатика" (Институт физики им. Б. И. Степанова, Минск, Беларусь)

"Я имел возможность близко познакомиться с Виталием Владимировичем при подготовке моей дипломной работы в 1970 г. в отделе квантовой акустики КФТИ, где я уже работал с 1967 г. и занимался экспериментами по рассеянию лазерного света на гиперзвуке. После моей защиты дипломной работы в КГУ, Виталий Владимирович уговорил меня переключиться на исследование явления фотонного эха в рубине, которое мы экспериментально провели уже к концу 1971 г. впервые в СССР. Так начинались первые экспериментальные работы в КФТИ в области фотонного эха. Далее мне довелось работать в разных университетах и институтах, но такого яркого представителя науки, который мог зажечь идеей и быть требовательным к результатам намеченных экспериментальных исследований я не встречал."

> Проф., доктор физ.-матем. наук, Рамиль Габдрахманович Усманов (Казань)

"...узнал я Виталия Владимировича в конце 80-х, когда стал заниматься фотонным эхо и книга "Оптическая эхо-спектроскопия", написанная им совместно с Э. А. Маныкиным, стала для меня настольной... А сейчас одна из моих настольных книг - "Основы нанооптики" Новотного и Хехта, переведённая на русский язык благодаря Виталию Владимировичу. Он сумел внести в науку огромный вклад и сделал это с любовью и энтузиазмом...

проф. Юрий Григорьевич Вайнер, зав. лабораторией оптики и спектроскопии нанообъектов (Институт Спектроскопии РАН, Москва, Троицк)

"...Он создал целое научное направление и воспитал авторитетное поколение физиков, а конференции, которые Виталий Владимирович проводил, являлись уникальными, и многие вышли из них... Каждый из нас в какой-то степени мог считать себя участником его научной школы. Он оставил много учеников и последователей – и в этом смысле можно говорить об оптимистической трагедии..."

> проф. Сергей Мартиросович Аракелян, зав. кафедрой физики и прикладной математики (Владимирский государственный университет им. А. Г. и Н. Г. Столетовых, Владимир)

"...От нас ушёл выдающийся учёный и замечательный человек. Многие из нас, молодых, выросли на его научных школах и получили там не только знания, но и пример всегда оптимистичного отношения к жизни и помощи людям."

Александр Бугай, Алексей Чижов, Александр Пархоменко, сотрудники лаборатории радиационной биологии (Объединённый институт ядерных исследований, Дубна)

"Особую благодарность вызывает преданность делу развития науки, мужество и колоссальные усилия в 90-е годы, когда, несмотря ни на что, он сумел сохранить наши традиционные конференции, способствовал продолжению научного обмена и сотрудничества, всеми силами поддерживал ослабевший ручеёк молодёжи в науку. Виталий Владимирович был государственным человеком, его уход является невосполнимой потерей."

Ильдар Габитов, Центр фотоники и квантовых материалов (Сколтех, Москва), профессор факультета математики (Университет Аризоны, США)

"Ушёл из жизни очень светлый человек. Никогда не забуду тот оптимизм, с которым Виталий Владимирович воспринимал происходящее вокруг и которым всегда делился с окружающими..."

Сергей Павлович Кулик, профессор кафедры квантовой электроники, научный руководитель Центра квантовых технологий (МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва)

"...На полке книги с его душевными дарственными подписями, стихи в голове, звонки на праздники. Фотографии. Помогал, подбадривал, вселял уверенность. И подшучивал временами. Взял в свой круг, опекал..."

> Светлана Павловна Котова, ведущий научный сотрудник (Самарский филиал ФИАН им. П. Н. Лебедева, Самара)

"Виталий Владимирович неизменно видел в собеседнике только самые лучшие черты и, преувеличивая их, создавал vis-à-vis уверенность в значимости своей персоны. Как это необходимо начинающим, да и не только начинающим, физикам! Это урок настоящего Учителя.

Он тратил немало сил на организацию конференций, школ и семинаров. Я видел, что главным в этой работе было не столько желание обеспечить представительство "мэтров", сколько стремление сделать сообщество разнообразных индивидуумов знакомыми друг с другом... С его стороны это был идеальный альтруизм. Немало казанских студентов вошли в науку через "дверь" конференций Самарцева.

Уместно вспомнить его титаническую работу по переводу иностранной научной литературы... Он очень хорошо понимал, что без таких книг вырастить научную смену в России невозможно.

Вряд ли среди современной научной публики мы сможем указать такого же человека, как Виталий Владимирович, увлечённого физика, любящего своих коллег и знакомых, знающего, что нужно российскому студенчеству. Замены нет!"

проф. Анатолий Викторович Масалов (ФИАН им. П. Н. Лебедева, Москва)

"Коллеги, а ведь с уходом Виталия Владимировича завершается опредёленная научная эпоха. Многие из нас собирались у Самарцева, неважно где: в Казани, Йошкар-Оле или Светлогорске – ещё с прошлого века. Виталий Владимирович объединял всех нас, разных и даже не всегда доброжелательных друг к другу. Удивительный человек. Мы всегда встречали его радушие и экспертизу наивысшего уровня..."

проф. Сергей Аркадьевич Козлов, декан факультета фотоники и оптоинформатики, руководитель международного института фотоники и оптоинформатики (Университет ИТМО, Санкт-Петербург)

Хотелось бы выразить нашу особую признательность Александре Алимбековой за созданный ею документальный фильм-интервью "Долгоживущее эхо. Виталию Владимировичу Самарцеву в честь 70-летия" (https:// www.youtube.com/watch?v=MPVFwZBTva8), благодаря чему мы и сегодня можем услышать его голос, увидеть лукавый прищур его глаз, погрузиться в атмосферу тех замечательных лет, когда мы были вместе. Виталию Владимировичу удалось создать вокруг себя особый мир человеческих, дружеских, душевных отношений между людьми. Мы все бесконечно благодарны ему за тот вкус жизни, который мы ощущали, находясь рядом с ним. Это то, что невозможно воспроизвести теперь, без него. Это то, что нельзя передать словами. Но это то, что навсегда останется в каждом из нас, и будет нас объединять без всяких слов.

#### Литература

- 1. Самарцев В.В.: Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2014. Ежегодник, с. 163. Казань: КФТИ КазНЦ
- 2. Самарцев В.В.: Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2019. Ежегодник, с. 154. Казань: ФИЦ КазНЦ
- 3. Маныкин Э.А., Самарцев В.В.: Оптическая эхо-спектроскопия. Москва: Наука 1984. 270 с.
- 4. Набойкин Ю.В., Зиновьев П.В., Силаева Н.Б., Самарцев В.В.: Когерентная спектроскопия молекулярных кристаллов. Киев: Наукова Думка 1986. 204 с.
- 5. Голенищев-Кутузов В.А., Самарцев В.В., Хабибуллин Б.М.: Импульсная оптическая и акустическая когерентная спектроскопия. Москва: Наука 1988. 221 с.
- 6. Евсеев И.В., Ермаченко В.М., Самарцев В.В.: Деполяризующие столкновения в нелинейной электродинамике. Москва: Наука 1992.
- 7. Петрушкин С.В., Самарцев В.В.: Лазерное охлаждение твёрдых тел. Москва: Физматлит 2005. 223 с.
- 8. Евсеев И.В., Рубцова Н.Н., Самарцев В.В.: Когерентные переходные процессы в оптике. Москва: Физматлит 2009. 535 с.
- 9. Козлов С.А., Самарцев В.В.: Основы фемтосекундной оптики. Москва: Физматлит 2009. 291 с.
- 10. Самарцев В.В.: Коррелированные фотоны и их применение. Москва: Физматлит 2013. 167 с.
- 11. Никифоров В.Г., Самарцев В.В.: Оптический эффект Керра и селективная фемтосекундная спектроскопия. Москва: Тровант 2016.
- 12. Самарцев В.В., Никифоров В.Г.: Фемтосекундная лазерная спектроскопия. Москва: Тровант 2017. 401 с.
- 13. Yevseyev I.V., Yermachenko V.M., Samartsev V.V.: Depolarizing collisions in nonlinear electrodynamics. Florida: CRC-Press 2004. 318 p.
- 14. Petrushkin S.V., Samartsev V.V.: Laser cooling in solids. Cambridge: CISP 2009. 218 p.
- 15. Kozlov S.A., Samartsev V.V.: Fundamentals of femtosecond optics. Cambridge: CISP 2013. 253 p.
- 16. Samartsev V.V.: Correlated photons and their applications. Cambridge: CISP 2015. 182 p.

Т. Г. Митрофанова, А. А. Калачёв от лица сотрудников лаборатории нелинейной оптики, коллег и учеников

# НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

### О работе Учёного совета

За последние годы сложились определённые традиции в работе Учёного совета КФТИ. Напомню основные. На первом заседании в январе месяце Учёный совет заслушивает отчёты молодых учёных и аспирантов, которые имели гранты КФТИ в предыдущий год, а последнее заседание в году — новый конкурс на гранты КФТИ.

В начале февраля одно из заседаний посвящается Дню науки и Дню КФТИ и проходит в торжественной обстановке. На последнем заседании в апреле месяце Учёного совета заслушиваются отчёты лауреатов именных стипендий, а на первом заседании в мае месяце проходит новый конкурс на именные стипендии. Заседания в декабре посвящены подведению итогов за год: определяются наиболее значимые результаты и заслушиваются отчёты по госзаданию.

Все основные традиции были соблюдены в 2021 году. На первом заседании отчёты представили А. Морозова и В. Сахин, их отчёты получили высокую оценку членов Совета. В декабре новые гранты на конкурсной основе были присуждены Д. В. Мамедову, А. В. Шестакову и Р. Р. Гарипову. Акатьев Д.О., лауреат стипендии имени Б. М. Козырева 2020 года и Гимазов И.И., лауреат стипендии имени Н. С. Гарифьянова 2020 года отчитались о своей работе 28 апреля.

А вот конкурс на именные стипендии в 2021 году впервые за 20 лет состоялся не в начале мая, а в начале июня. Лауреатом стипендии имени Б. М. Козырева 2021 года стал Василий Сахин, к.ф.-м.н., н.с. лаборатории ПСС. На стипендию для аспирантов имени Н. С. Гарифьянова претендовали Анна Морозова, аспирант 3-го года обучения, и Александр Дудалов, аспирант 2-го года обучения. Аспиранты набрали одинаковое количество голосов, и Учёный совет постановил назначить обоим аспирантам стипендию имени Н. С. Гарифьянова.

В продолжение молодёжной темы отмечу, что в 2021 году были представлены две кандидатские диссертации. Павлов Дмитрий представил 19 мая на Учёном совете доклад "Исследование высокопроводящих состояний в гетероструктурах  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/LaMnO_3$  и  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/La_2CuO_4$ " по материалам кандидатской диссертации (рук. Р. Ф. Мамин), которую успешно защитил в 2021 году.

В сентябре Алексей Шестаков повторно представил доклад на тему "Особенности магнитных свойств узкозонных полупроводников  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ :Ag,  $Hg_{1-x}Mn_xTe$ " по материалам диссертации (рук. Р. М. Ерёмина). Защита состоялась в начале 2022 года.

Учёный совет выдвинул В. Е. Воробьёву для участия в конкурсе на соискание премии имени Е. К. Завойского для молодых учёных, рекомендовал Объединённому Учёному совету ФИЦ КазНЦ РАН выдвинуть на соискание стипендии Президента Российской Федерации для молодых учёных и аспирантов Баязитова А.А. и кандидатуру Камашева А.А. на премию Президента Российской Федерации в области науки и инноваций для молодых учёных.

В 2021 году в аспирантуру поступил только один аспирант и Учёный совет рекомендовал Объединённому Учёному совету утвердить научного руководителя и тему научно-квалификационной работы Шмаковой Алевтины Леонидовны.

10 февраля 2021 состоялось расширенное заседание Учёного совета, посвящённое 75-летию института. Засе-



Выступает А. А. Калачёв.





Физтех с юбилеем поздравили С. В. Демишев (слева) и М. Р. Гафуров (справа).

дание проходило в гибридном формате, некоторые гости участвовали онлайн.

А. А. Калачёв (на тот момент заместитель директора ФИЦ КазНЦ РАН) выступил с докладом "Казанский физтех: пятилетие перемен".

Далее были поздравления коллег и организаций. Нас поздравили Отделение физических наук Российской академии наук, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева, Институт физики КФУ. Проф. С. В. Демишев, зам. директора по науке Института общей физики РАН им. А. М. Прохорова приехал в Казань, чтобы лично поздравить физтех с юбилеем от себя и руководства института. Из Ижевска приехал Д.С. Рыбин, чтобы поздравить КФТИ от имени ФТИ "Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук"

Много поздравлений прозвучало онлайн. Высокая оценка деятельности нашего института и пожелания дальнейших успехов прозвучали в поздравлениях от д.ф.-м.н., проф. Е. Г. Багрянской и директора Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, д.ф.-м.н., проф. РАН К. Л. Иванова, директора МТЦ СО РАН. Д.ф.-м.н., проф. В. Н. Задков, директор Института спектроскопии РАН поздравил и выразил надежду на дальнейшую кооперацию между нашими институтами.

Активно участвовали в заседании нашего Учёного совета сотрудники Института прикладной физики РАН, (Нижний Новгород): директор института, д.ф.-м.н. Г. Г. Денисов, зав. отделением плазменных технологий, д.ф.-м.н. А. Л. Вихарев, зав. отделением нелинейной электродинамики, д.ф.-м.н. Р. А. Ахмеджанов.

Прозвучали поздравления от руководителя ИММ ФИЦ КазНЦ РАН, чл.-корр. РАН Д. А. Губайдуллина и С. А. Пшеничнюк, и.о. директора ИФМК УФИЦ РАН.

В заключение институт с юбилеем поздравил директор ФИЦ КазНЦ РАН академик О. Г. Синяшин.

К своему юбилею институт приготовил новый буклет "Казанский физико-технический институт. Исследования и разработки 2016-2020", А. А. Калачёв познакомил участников заседания с новым буклетом, в котором собраны лучшие результаты за последние пять лет.

Заседание Учёного совета завершилось награждением сотрудников в связи с Днём науки и 75-летием КФТИ. Благодарственными письмами КФТИ за многолетний плодотворный труд на благо Российской науки и за большой личный вклад в развитие института награждены: Н. К. Соловаров, Е. И. Штырков, В. Ю. Петухов, Н. М. Сулейманов, Т. А. Иванова, Г. И. Иванова, Е. Ф. Куковицкий и О. М. Гурьянова.

Это о традициях. Теперь, что было нового в работе Учёного совета в 2021 году.



О. Г. Синяшин поздравляет КФТИ с юбилеем.



Буклет "Исследования и разработки 2016-2020".

Важным событием для КФТИ стало изменение в руководстве института. Конкурс на замещение должности руководителя обособленных структурных подразделений ФИЦ КазНЦ РАН был объявлен приказом ФИЦ. В конкурсную комиссию по выборам руководителя КФТИ подали документы Рушана Михайловна Ерёмина, д.ф.-м.н., руководитель лаборатории радиоспектроскопия диэлектриков, и Сергей Мансурович Хантимеров, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник лаборатории углеродных наноструктур и композитных систем. В феврале на четвёртом заседании Учёного совета обсуждались эти кандидатуры. Формально руководителя выбирала комиссия, назначенная приказом ФИЦ, но институт имел право высказать своё мнение и представить его в комиссию. Члены Учёного совета с небольшим перевесом высказались в поддержку С. М. Хантимерова. 18 февраля конкурсная комиссия ФИЦ избрала С. М. Хантимерова руководителем КФТИ.

Согласно Положению об Учёном совете КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН после выборов руководителя избирается новый состав Учёного совета. На заседании Учёного совета от 3 марта 2021 года обсуждались возможные изменения в Положение об Учёном совете КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН. Они коснулись в основном вопроса, кто войдёт в состав Совета без выборов. В результате бурных обсуждений было принято решение, что без выборов в состав Учёного совета входят: руководитель института (или исполняющий обязанности руководителя), учёный секретарь института (являющийся учёным секретарём Учёного совета), члены РАН и профессора РАН, работающие в ФИЦ КазНЦ РАН по направлению "Физика", с их согласия, председатель Совета молодых учёных и специалистов, имеющий учёную степень. Были внесены некоторые уточняющие детали в процедуру выборов. Изменения в Положении об Учёном совете были утверждены приказом ФИЦ КазНЦ РАН от 5 марта 2021 года.

12 марта Общее собрание научных сотрудников избрало новый состав Учёного совета. Было избрано 15 членов Совета, в том числе новые члены, которых не было в предыдущем составе: Е. Л. Вавилова, Р. Ф. Мамин, В. Г. Никифоров, Я. В. Фаттахов, Г. С. Шакуров. Без выборов в состав Учёного совета вошли: профессор РАН А. А. Калачёв, руководитель КФТИ С. М. Хантимеров, академик РАН К. М. Салихов и председатель Совета молодых учёных и специалистов В. Е. Воробьёва. 15 марта А. А. Калачёв был избран председателем Учёного совета, а В. Ф. Тарасов - заместителем председателя.

Выборы нового состава Учёного совета не повлияли на регулярность его заседаний. Одним из важных аспектов деятельности Учёного совета является обсуждение научных исследований, проводимых в институте. В 2021 году было сделано 30 научных докладов. Некоторые из них были обобщающие по результатам исследований нескольких лет. Например, В. Ф. Тарасов рассказал о результатах,





А. А. Калачёв вручает благодарственные письма Н. К. Соловарову (слева) и Н. М. Сулейманову (справа).

полученных за пять лет в рамках выполнения проекта РНФ "Изотопически чистые кристаллы для квантовой памяти". Один из докладов "Теория спин-поляризованной проводимости и магнитосопротивления в магнитных наногетероструктурах" сделал гость института Усеинов Ниязбек Хамзович (доцент кафедры общей физики Института физики КФУ).

Ежегодно на Учёном совете обсуждается отчёт администрации о финансово-хозяйственной деятельности института. Такой отчёт в апреле представил заместитель руководителя по научной деятельности Р. Ф. Мамин. Финансовому вопросу было посвящено и заседание 23 июня, на котором руководитель института С. М. Хантимеров ознакомил сотрудников с необходимостью перехода на новые оклады для научных сотрудников, с финансовой ситуацией и с предложениями администрации по реализации перехода на новые оклады. Учёный совет одобрил план действий, предложенный администрацией: зафиксировать ФЗП лабораторий на уровне 01.01.2021 г. и до 1 октября 2021 года заведующим лабораторий провести оптимизацию штатного расписания и окладов сотрудников в своих лабораториях.

Всего в 2021 году было проведено 34 заседания Учёного совета.

В. К. Воронкова

XII Международный симпозиум по фотонному эху и когерентной спектроскопии (ФЭКС-2021), посвящённый памяти профессора Виталия Владимировича Самарцева,

и XXV Юбилейная международная молодёжная научная школа "Когерентная оптика и оптическая спектроскопия" (КООС-2021)

Симпозиум ФЭКС-2021 был организован Федеральным исследовательским центром "Казанский научный центр Российской академии наук" совместно с Академией наук Республики Татарстан, Казанским (Приволжским) федеральным университетом, Институтом спектроскопии Российской академии наук, Физическим институтом им. П. Н. Лебедева Российской академии наук, Московским педагогическим государственным университетом и проходил в период с 25 по 30 октября 2021 года в Казани. Сопредседатели программного комитета: д.ф.-м.н., профессор РАН, директор ФИЦ КазНЦ РАН, зав. кафедрой КФУ А. А. Калачёв (Казань), одновременно исполнивший обязанности председателя организационного комитета, и д.ф.-м.н., профессор РАН, руководитель ТОП ФИАН, зав. отделом ИСАН, зав. кафедрой МПГУ А. В. Наумов (Москва). Учёный секретарь программного комитета: к.ф.-м.н., с.н.с. ИСАН, МПГУ, ФИАН К. Р. Каримуллин (Москва). Секретарь организационного комитета: к.ф.-м.н., с.н.с. ФИЦ КазНЦ РАН А. Г. Шмелёв (Казань). Генеральным спонсором мероприятия выступило ООО "Компания "АЗИМУТ ФОТОНИКС".

ФЭКС-2021 продолжил серию конференций по актуальным проблемам когерентной и квантовой оптики и оптической спектроскопии, которые проводятся в РФ при участии представителей зарубежных научноисследовательских коллективов. Первый и второй симпозиумы были организованы в Казани в 1973 и 1981 гг. В дальнейшем ФЭКС стал проводиться раз в 4 года (1985 - Харьков, 1989 - Куйбышев, 1993 - Волга-лазертур, 1997 – Йошкар-Ола, 2001 – Новгород Великий,



Виталий Владимирович Самарцев (29.10.1939–18.07.2021)

2005 – Калининград, 2009 – Казань, 2013 – Йошкар-Ола, 2017 - Калининград). В 2021 году симпозиум был посвящён памяти Виталия Владимировича Самарцева – доктора физико-математических наук, профессора, заведующего лабораторией нелинейной оптики Казанского физико-технического института им. Е. К. Завойского ФИЦ "Казанский научный центр Российской академии наук", заслуженного деятеля науки Республики Татарстан и Российской Федерации, организатора и бессменного руководителя международных научных конференций: Симпозиума по фотонному эху и когерентной спектроскопии (ФЭКС) и Чтений по квантовой оптике (IWQO).

Тематика ФЭКС-2021 охватывала широкий круг вопросов современной оптики и спектроскопии, в т.ч. связанных с исследованиями явлений взаимодействия оптического излучения с веществом с высоким временным, пространственным и спектральным разрешением. Основные научные направления работы симпозиума: актуальные проблемы когерентной и квантовой оптики; фотонное эхо; оптические когерентные и кооперативные явления; эффекты нелинейного взаимодействия излучения с веществом; материалы и методы фотоники; спектроскопия ультрабыстрых процессов; спектроскопия и микроскопия квантовых излучателей; квантовая оптика и квантовые технологии; атомная оптика и нанооптика; плазмоника и нанофотоника.

В работе симпозиума приняли участие специалисты научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений РФ, а также представители зарубежных научно-исследовательских организаций и университетов – всего 160 участников из 45 организаций (из них 94 – молодые учёные, студенты и аспиранты в возрасте до 35 лет). Представлено: 11 пленарных лекций, 15 приглашённых докладов, 74 устных доклада, 55 стендовых докладов; всего – около 300 авторов из 12 стран (РФ, Беларусь, Узбекистан, Украина, Израиль, Испания, Германия, Нидерланды, Польша, Румыния, США, Швеция).

Тезисы докладов опубликованы в сборнике, проиндексированном в РИНЦ [1]. По материалам докладов,

рекомендованных программным комитетом симпозиума, подготовлены статьи, которые будут опубликованы в специальном выпуске журнала "Известия РАН. Серия физическая" (том 86, 2022).

Участники ФЭКС-2021 отметили высокий научный уровень представленных докладов, а также важное научное и прикладное значение симпозиума для координации усилий специалистов университетов, НИИ и научнопроизводственных предприятий, работающих в области современных оптических и квантовых технологий, для подготовки научно-педагогических кадров высшей квалификации, и в целом для развития современных фотонных и квантовых технологий в Российской Федерации, создания и развития научно-технологического задела в области когерентной и фантомной оптики, спектроскопии, а также смежных направлений.

Традиционно в работе ФЭКС-2021 особое внимание было уделено результатам научных исследований молодых учёных. С 27 по 29 октября 2021 года совместно с ФЭКС-2021 проходила XXV Юбилейная международная молодёжная научная школа "Когерентная оптика и оптическая спектроскопия" (КООС-2021), вдохновителем создания которой и проректором, начиная с 1997 года, также являлся профессор Виталий Владимирович Самарцев. В качестве организаторов Школы выступили Казанский (Приволжский) федеральный университет, Академия наук Республики Татарстан и ФИЦ "Казанский научный центр РАН". Председатель программного и организационного комитетов, профессор,



Участники ФЭКС-2021. ФИЦ "Казанский научный центр РАН", 30 октября 2021 года.

академик АН РТ, президент АН РТ М. Х. Салахов (Казань). Сопредседатели программного комитета: д.ф.-м.н., профессор РАН, зав. кафедрой МПГУ А. В. Наумов (Москва) и д.ф.-м.н., профессор Университета Аризоны И. Р. Габитов (Тусон, США). Учёный секретарь Школы: д.ф.-м.н., профессор Д. И. Камалова (Казань). Слушателями Школы стали студенты, аспиранты и молодые учёные из различных городов России. Следует отметить, что в этом году состав лекторов Школы был особо представителен. Актуальные вопросы и современное состояние исследований в области нелинейной и когерентной оптики, оптической спектроскопии перспективных материалов, когерентной лазерной спектроскопии, квантовой оптики, нанофотоники и зондовой микроскопии в своих выступлениях перед участниками КООС-2021 осветили известные российские и зарубежные учёные: чл.-корр. РАН Н. Н. Колачевский (ФИАН им. П. Н. Лебедева, Москва) в лекции "Квантовые вычисления с использованием одиночных ионов", проф. И. Р. Габитов (Университет Аризоны, Тусон, США; Сколтех, Москва) в лекции "Линейные отображения для решения сильно нелинейного уравнения Шредингера: приложение в высокоскоростной телекоммуникации", к.ф.-м.н., с.н.с. А. М. Башаров (Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва) в лекции "Глобальный и локальный подходы к квантовой теории открытых систем", д.ф.-м.н., профессор Д. Р. Яковлев (Технический университет Дортмунда, Германия) в лекции "Спиновая когерентность электронов и дырок в кристаллах и нанокристаллах перовскитов" и его коллега к.ф.-м.н., проф. И. А. Акимов (Технический университет Дортмунда, Германия) в лекции "Спин-зависимое фотонное эхо в полупроводниковых квантовых ямах и точках", к.ф.-м.н. В. В. Белых (ФИАН им. П. Н. Лебедева, Москва) в лекции "Когерентная радиооптическая спектроскопия электронной спиновой динамики" и д.ф.-м.н., профессор А. В. Масалов (ФИАН им. П. Н. Лебедева, Москва) в лекции "Состояния шредингеровского кота в процессе генерации второй оптической гармоники", д.ф.-м.н., профессор С. П. Кулик (Центр квантовых технологий физического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва) в лекции "Квантовые технологии: что происходит в России и в мире", д.ф.-м.н., проф. А. В. Горохов (Самарский национальный исследовательский университет им. академика С. П. Королева, Самара) в лекции "Комплексные кэлеровы многообразия и квантовая когерентность", к.ф.-м.н. О. Х. Хасанов (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь) в лекции "Эхо-спектроскопия нанокомпозитов с полупроводниковыми квантовыми точками", д.ф.-м.н., профессор И. В. Дзедолик (Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского, Симферополь) в лекции "Нелинейные поверхностные плазмон-поляритоны в планарных волноводах", д.ф.-м.н., профессор С. В. Сазонов (Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва) в лекции "О диссипативных солитонах в неравновесных метастабильных средах", д.ф.-м.н., профессор А. И. Маймистов (Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва) в лекции "Нелинейные волны на поверхности сред с топологическими характеристиками", а также профессора Казанского государственного университета Р. Х. Гайнутдинов и С. С. Харинцев (Казань), профессор КНИТУ КАИ им. А. Н. Туполева С. А. Моисеев (Казань), доцент РГПУ им. А. И. Герцена И. В. Рыжов (Санкт-Петербург), преподаватели высшей школы Республики Марий Эл – профессор И. И. Попов (Поволжский государственный технологический университет, Йошкар-Ола) и к.т.н. Д. В. Карасев (Марийский государственный университет, Йошкар-Ола). Среди лекторов КООС-2021 были и те, кто в начале своей научной карьеры принимали участие в её работе в качестве слушателей: д.ф.-м.н. А. Н. Бугай (Объединённый институт ядерных исследований, Дубна) и к.ф.-м.н. Л. А. Гущин (Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород), что позволяет говорить о формировании своего рода "преемственности поколений" участников Школы. В свою очередь слушатели КООС-2021 представили 32 устных и 30 стендовых докладов. Издательством Казанского университета опубликован Сборник статей участников Школы [2], предназначенный для студентов, аспирантов, научных работников, специализирующихся по естественнонаучным направлениям.

Среди молодых участников ФЭКС-2021 и слушателей КООС-2021 был проведён конкурс научных работ. Дипломами лауреатов конкурса и памятными подарками награждены:

- в номинации "устные доклады" Л. Я. Набиева (КФУ, Казань), И. А. Соловьёв (СПбГУ, Санкт-Петербург), А. А. Мкртчян (Сколтех, Москва), А. Д. Бережной (ФИЦ КазНЦ РАН, Казань), В. Н. Дерепко (ВГУ, Воронеж), С. В. Сапарина (КФУ, Казань), Д. А. Турайханов (ФИЦ КазНЦ РАН, Казань);
- в номинации "стендовые доклады" Л. Р. Гилязов (КНИТУ-КАИ им. А. Н. Туполева, Казань), Э. Р. Зинатуллин (СПбГУ, Санкт-Петербург), Э. О. Чиглинцев (РКЦ, ФИАН им. П. Н. Лебедева, Москва), Р. Р. Галиев (РКЦ, Москва), А. В. Казанцева (КФУ, Казань), М. А. Князева (ИСАН, МПГУ, НИУ ВШЭ, Москва), А. Ю. Нелюбов (ИСАН, Москва), Д. Н. Фроловцев (МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва);
- в номинации "молодые учёные кандидаты наук" А. В. Пахомов (СПбГУ, Санкт-Петербург), Ю. В. Двужилова (ВлГУ, Волгоград), В. И. Егоров (Университет ИТМО, Санкт-Петербург), И. Г. Гревцева (ВГУ, Воронеж), А. Р. Газизов (КФУ, Казань), М. А. Москаленко (Университет ИТМО, Санкт-Петербург).

29 октября 2021 года состоялись мемориальные мероприятия в память об ушедшем из жизни в июле этого года профессоре В. В. Самарцеве. Коллеги, друзья и ученики Виталия Владимировича посетили место его захоронения в Арском некрополе. Затем состоялся объединённый научный семинар участников ФЭКС-2021 и КООС-2021, на котором выступили: д.ф.-м.н. А. А. Калачёв (ФИЦ КазНЦ РАН, Казань) с докладом "От фотонного эха к оптическому сверхизлучению", д.ф.-м.н. А. В. Наумов (ИСАН, МПГУ, ФИАН, Москва) с докла-

дом "В. В. Самарцев – наше фотонное эхо", д.ф.-м.н., профессор А. В. Масалов (ФИАН, Москва) с докладом "В. В. Самарцев и квантовая оптика" и д.ф.-м.н., профессор И. И. Попов (ПГТУ, Йошкар-Ола) с докладом "В. В. Самарцев и дело его жизни: фотонное эхо - в людях и фактах". В заключение слово было предоставлено всем друзьям и коллегам профессора Самарцева, выразившим желание поделится своими воспоминаниями о Виталии Владимировиче и размышлениями о его роли в науке и их собственном жизненном пути. Собравшиеся высоко оценили его значимый научный вклад в развитие оптического направления в физике и влияние, которое он оказал на формирование нескольких поколений учёных-оптиков в нашей стране, особо отметив присущий В. В. Самарцеву организаторский талант, его трудолюбие, целеустремлённость и те поистине неиссякаемую энергию и заразительный энтузиазм, которые он вкладывал в каждое из своих начинаний.

На заключительном заседании ФЭКС-2021, состоявшемся 30 октября 2021 года, участники симпозиума в знак признания научным сообществом личных заслуг профессора В. В. Самарцева в деле формирования научных связей между учёными, исследовательскими коллективами и научными центрами, работающими в области нелинейной, когерентной и квантовой оптики в Российской Федерации и за её пределами, единогласно поддержали предложение программного и организационного комитетов присвоить международному симпозиуму по фотонному эху и когерентной спектроскопии и международным чтениям по квантовой оптике общее название: "Самарцевские Чтения" и проводить их в дальнейшем каждые два года как одно мероприятие, а также постановили сформировать постоянно действующий программный комитет международной научной конференции "Самарцевские Чтения" из числа ведущих российских и зарубежных специалистов и поручить ему организацию и проведение "I Самарцевских Чтений (ФЭКС/IWQO-2023)" (международное название: 1st Samartsev Workshop (PECS/IWQO-2023)) осенью 2023 года в г. Светлогорск Калининградской области.

#### Литература

- 1. XII Международный симпозиум по фотонному эхо и когерентной спектроскопии (ФЭКС-2021) памяти профессора Виталия Владимировича Самарцева: Сборник тезисов. г. Казань, 25-30 октября 2021 г. / под ред. д.ф.-м.н., проф. РАН А. А. Калачёва и д.ф.-м.н., проф. РАН А. В. Наумова [Электронное издание]. - Москва: Тровант, 2021. - 446 с.: ил. ISBN 978-5-89513-501-3
- 2. Когерентная оптика и оптическая спектроскопия [Электронный ресурс]: XXV Юбилейная международная молодёжная научная школа (Казань, 27-29 октября 2021 г.). Сборник статей. Вып. XXV / под ред. М. Х. Салахова. - Казань: Издательство Казанского университета, 2022. - 74 с. ISBN 978-5-00130-563-7

Сопредседатель программного комитета и председатель организационного комитета ФЭКС-2021, член программного комитета КООС-2021 д.ф.-м.н., профессор РАН А. А. Калачёв, учёный секретарь программного комитета ФЭКС-2021 к.ф.-м.н. К. Р. Каримуллин, член организационного комитета ФЭКС-2021 Т. Г. Митрофанова

## Международная конференция "Modern Development of Magnetic Resonance (MDMR2021)"

С 1 по 5 ноября 2021 года в Казани прошла ежегодная международная конференция "Modern Development of Magnetic Resonance". Основным организатором конференции, как и в предыдущие годы, был Казанский физикотехнический институт имени Е. К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН, соорганизатором Казанский федеральный университет. Сопредседатели конференции – академик К. М. Салихов и профессор РАН А. А. Калачёв. В рамках конференции были организованы церемония вручения Международной премии имени Е. К. Завойского и торжественное заседание, посвящённое 85-летию Кева Миннулиновича Салихова. Все мероприятия были организованы в смешанном формате, когда часть учёных из России и других стан имели возможность онлайн-участия.

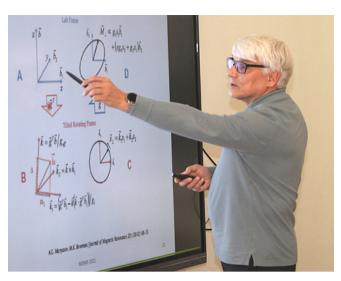
Обсуждаемые на конференции темы были чрезвычайно разнообразны:

- Перспективы магнитного резонанса в науке и спиновой технологии;
- Исследование химических и биологических систем;
- Низкоразмерные, наноразмерные и сильно коррелированные электронные системы;
- Приборостроение для магнитного резонанса;
- Методы определения электронной и пространственной структуры, основанные на электронном спине, в физике, химии и биологии;
- Современные методы магнитного резонанса;
- Молекулярные магниты и жидкие кристаллы;
- Другие применения магнитного резонанса и связанных с ним явлений;
- Новые направления в спиновой химии.

В конференции участвовали ведущие учёные и эксперты в области магнитного резонанса из Австралии,



Профессор Бернхард Блюмих (ITMC, RWTH Aachen University, Aachen, Germany) читает первую пленарную лекцию.



А. Марьясов выступает с приглашённым докладом.

Англии, Бельгии, Германии, Израиля, Италии, Канады, Молдовы, Польши, России, США, Таджикистана, Турции, Чехии, Швейцарии, Швеции, Шотландии, Японии. Более 180 участников конференции представили 146 докладов, из них 7 пленарных лекций, 79 приглашённых и устных докладов и 67 стендовых докладов.

Церемония открытия и первая научная сессия конференции состоялись 1 ноября 2021 года под председательством директора Федерального исследовательского центра "Казанский научный центр РАН" Алексея Алексеевича Калачёва. Перед открытием конференции состоялась церемония вручения премии имени Е. К. Завойского. Кев Минуллинович Салихов, председатель международного комитета по присуждению Международной премии имени Е. К. Завойского, объявил имена лауреатов премии 2021

года: профессора Сергея Демишева (Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Россия) и профессора Йорга Врахтрупа (University of Stuttgart, 3rd Institute of Physics and Center for Applied Quantum Technology, Stuttgart, Germany).

На первом пленарном заседании Бернхард Блюмих (ITMC, RWTH Aachen University, Aachen, Germany) προчитал лекцию "Adventures and Advances with Compact Magnetic Resonance", а Майкл Боуман (Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Novosibirsk, Russia; Chemistry & Biochemistry Dept., University of Alabama, Tuscaloosa, USA) представил лекцию "CW and Pulsed EPR of Radicals in Solutions Undergoing Exchange". Оба профессора реально присутствовали на конференции, и это было большой удачей, что Б. Блюмиху и М. Боуману удалось в такое



К. М. Салихов и Арина Тарасова в момент вручения диплома Международного общества ЭПР.



Во время стендовой сессии.

непростое время приехать в Казань. Остальные пять пленарных докладчика представили лекции в режиме онлайн в разные дни конференции: Б. М. Хоффман ((Northwestern University, Evanston, IL, USA) "Radical SAM Enzymes, and the Jahn-Teller Effect Hiding in Plain Sight", Γ. Εшке (ETH Zurich, Switzerland) "Integrative structural ensemble biology based on EPR-derived distance distributions", Д. Гольдфарб (Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel) "Liquid-liquid phase separation of the N-terminal domain of CPEB4 via the good old CW EPR and the help of DEER", M. CMUT (University of Southampton, UK) "Recent developments in the application of solidstate NMR of quadrupolar nuclei to understand inorganic materials", И. Коптюг (Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия) "NMR and MRI studies of catalytic processes: taking advantage of nuclear spin hyperpolarization". Много ведущих специалистов в области магнитного резонанса со всего мира выступали как приглашённые докладчики. Собрать их всех вместе в



одно время - это сложная задача из-за плотного графика работы ведущих учёных. Онлайн-формат расширяет возможности участников и организаторов, и этот формат вероятно теперь уже навсегда войдёт в практику проведения конференции. Возникали некоторые сложности при составлении программы. Когда докладчики оставались на своём рабочем месте, надо было учитывать и временной пояс проживания участников, и график их работы. Но всё разрешимо и, что особенно важно, оргкомитет обеспечил стабильную работу конференции в режиме онлайн: никаких неожиданностей и никаких сбоев. Здесь постарались многие сотрудники КФТИ, особенно надо отметить Д. А. Коновалова и Р. Р. Гарипова. Участники конференции отметили хорошую работу оргкомитета, всё было продумано до деталей.

На конференции обсуждался ряд актуальных фундаментальных проблем. К ним относятся: поиск перспективных применений магнитного резонанса в науке и спиновой технике, новейшее развитие метода магнитного резонанса, изучение свойств новых материалов с заданными функциональными свойствами; новые направления спиновой химии; и многие другие.

3 ноября 2021 года состоялось торжественное заседание, посвящённое 85-летию Кева Минуллиновича Салихова, на котором юбиляр представил доклад о своих амбициозных научных планах. К. М. Салихова поздравили руководители Республики Татарстан, города, Академии наук Республики Татарстан, Федерального исследовательского центра "Казанский научный центр Российской академии", Казанского федерального университета, коллеги и друзья. Председатель Госсовета Республики Татарстан Фарид Мухаметшин вручил Кеву Минуллиновичу Салихову орден Дружбы ("Дуслык") РТ. Министр образования и науки Республики Татарстан Ильсур Гараевич Хадиуллин вручил ему Знак отличия "Почётный наставник". Много поздравлений поступило

> онлайн, в том числе от Отделения физики РАН и президента Международного общества ЭПР Сонги Хан.

> В 2021 году, как и на конференции MDMR2020, были вручены две премии Международного общества ЭПР за лучшие постеры студентов. В состав комиссии для определения победителей среди постеров молодых учёных вошли Кев Салихов (председатель, Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского, Казань,

М. Гафуров, член комиссии, знакомится со стендами молодых учёных.

Россия) и члены: Майкл Боуман (Университет Алабамы, Тускалуза, США), Сергей Демишев (Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва, Россия), Марат Гафуров (Казанский федеральный университет, Казань. Россия) и Дмитрий Стасс (Институт химической кинетики и горения имени В. В. Воеводского, Новосибирск, Россия). Лауреатами были выбраны Арина Тарасова (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия) и Богдан Родин (Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия, Университет PSL, Университет Сорбонны, Париж, Франция).

Конференция MDMR2021 способствовала обмену идеями и последними достижениями, а её участники получили хороший импульс для дальнейших исследований, что особенно важно в условиях пандемии, которую мы все переживаем. Организаторы конференции искренне благодарны Правительству Республики Татарстан, Федеральному исследовательскому центру "Казанский научный центр Российской академии наук" и Российскому научному фонду за финансовую поддержку.

> В. К. Воронкова, Учёный секретарь MDMR2021

## Международная премия им. Е. К. Завойского 2021

Международная премия им. Е. К. Завойского учреждена в 1991 году. Эта премия получила поддержку Казанского физико-технического института им. Е. К. Завойского, Казанского (Приволжского) федерального университета, Правительства Республики Татарстан и издательства Шпрингер (Вена Нью Йорк), которое сотрудничает с Казанским физико-техническим институтом в издании международного журнала "Applied Magnetic Resonance". Премия получила признание Амперовского общества, Международного общества ЭПР (ЭСР) и Президиума РАН. Она получила высокую международную оценку как значительная премия за научные достижения.

Премия им. Е. К. Завойского присуждается за выдающийся вклад в применения или развитие электронного парамагнитного резонанса в любой области науки. Лауреат получает диплом, медаль и денежный чек на 5000 евро

(1500 евро от издательства Шпрингер Вена Нью Йорк и 3500 евро от Правительства Республики Татарстан). Лекция лауреата о своей работе публикуется в журнале "Applied Magnetic Resonance". Церемония вручения премии проходит в Казани, где лауреат и его(её) супруга(супруг) являются почётными гостями Правительства Республики Татарстан.

В 2021 году Международный комитет по присуждению премии работал в следующем составе: Кев Минуллинович Салихов (Казань, Россия), председатель, и члены: Данте Гаттески (Флоренция, Италия), Клаус Мёбиус (Берлин, Германия), Такеджи Такуи (Осака, Япония), Джек Х. Фрид (Итака, США), Брайан М. Хоффман (Эванстон, США), и Ян Шмидт (Лейден, Нидерланды). В начале этого года комитет обратился примерно к 50 самым авторитетным специалистам в области ЭПР с письменной просьбой назвать кандидата. Одновременно объявление о приёме выдвижений было опубликовано в Амперовском бюллетене и "EPR newsletter", официальном органе Международного общества ЭПР (ЭСР). Были рассмотрены все кандидатуры, названные до 1 апреля 2021 года.

В результате широкого обсуждения всех кандидатур решение комитета было единодушным – премию 2021 разделили профессора Йорг Врахтруп (3-й Институт



Л. Р. Фазлеева вручает диплом Международной премии им. Завойского С. В. Демишеву (слева направо: Л. Р. Фазлеева, С. В. Демишев, К. М. Салихов).

физики Штутгартского университета, Штутгарт, Германия) и Сергей Васильевич Демишев (Федеральный исследовательский центр "Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук", Москва, Россия). Йорг Врахтруп был награждён премией за свои достижения в области применения методов ЭПР к изучению квантовых материалов, включая односпиновые системы и материалы для спиновой технологии, а Сергей Васильевич Демишев был награждён премией за свои достижения в области применения методов ЭПР к изучению квантовых материалов, включая сильно коррелированные металлы и квантовые критические системы.

С момента учреждения этой премии, высокого звания лауреата были удостоены 39 выдающихся учёных из разных стран мира (в 1994 году, в ознаменование 50-летней годовщины открытия ЭПР, было названо три лауреата, в 2004 году, в ознаменование 60-летней годовщины открытия ЭПР, было названо два лауреата, в 2014 году, в ознаменование 70-летней годовщины открытия ЭПР, было названо два лауреата, в 2000, 2015, 2016 и 2021 году тоже два лауреата), среди них шесть представителей России – проф. Я. С. Лебедев, проф. Ю. Д. Цветков, проф. В. А. Ацаркин, С. В. Демишев, и наши земляки, акад. К. А. Валиев и акад. К. М. Салихов, а также фирма Брукер БиоСпин.

К церемонии вручения была приурочена международная конференция "Modern Development of Magnetic Resonance (MDMR2021)", которая проходила в период с 1 по 5 ноября 2021 года в смешанном формате, подразумевающем как физическое, так и онлайн участие в её работе. Церемония вручения премии проходила 1 ноября в здании Академии наук Республики Татарстан. Председатель Международного комитета по вручению премии им. Завойского академик К. М. Салихов объявил решение комитета. Заместитель Премьер-министра Республики Татарстан Л. Р. Фазлеева поздравила лауреатов. Лауреата тепло поздравили директор ФИЦ "Казанский научный центр РАН" проф. А. А. Калачёв, президент Академии наук Республики Татарстан академик М. Х. Салахов, проф. Д. А. Таюрский, проректор Казанского федерального университета. Лауреатам были переданы поздравления Акаша Чакраборти от имени издательства Шпрингер, президента Международного общества ЭПР (ЭСР) проф. Сонги Хан, президента Амперовского общества проф. А. Бёкманн и президента Международного общества магнитного резонанса проф. Р. Тыко.

Профессор Йорг Врахтруп сделал научный доклад "Магнитный резонанс: один спин за раз" в формате онлайн, а профессор Сергей Васильевич Демишев выступил с научным докладом "Приключения ЭПР в сильно коррелированном мире: квантовые материалы и квантовая критическая система" на первой сессии конференции.

> Л. В. Мосина, учёный секретарь комитета по присуждению премии им. Е. К. Завойского

## Журнал "Applied Magnetic Resonance"

Международный журнал "Applied Magnetic Resonance" – один из первых научных журналов в нашей стране, печатающийся на английском языке и посвящённый приложениям магнитного резонанса в физике, химии, биологии, медицине, геохимии, экологии и т.д.

Журнал создан по инициативе акад. К. М. Салихова при поддержке РАН. Издаётся с 1990 года.

Редакция журнала расположена в КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН. Издателем журнала является издательство Шпрингер (Вена Нью Йорк), расположенное в Вене, Австрия.

В 1990 году выпущен один том (три выпуска), в 1991 году выпущен один том (четыре выпуска), в 1992 году выпущен один том (шесть выпусков), с 1993 по 2012 год выпускалось два тома (четыре выпуска каждый), а с 2013 года ежегодно, регулярно и с высоким качеством, удовлетворяющим требованиям международной научной общественности и издательства Шпрингер, выпускается один том (двенадцать выпусков).

Impact factor журнала: 2020 – 0.831.

Журнал индексируется в Science Citation Index, Science Citation Index Expanded (SciSearch), SCOPUS,



INSPEC, Chemical Abstracts Service (CAS), Google Scholar, AcademicOneFile, Chemistry Citation Index, Current Contents/ Physical, Chemical and Earth Sciences, EI-Compendex, Gale, GeoRef, INIS Atomindex, Journal Citation Reports/Science Edition, OCLC, SCImago, Summon by Serial Solutions, VINITI - Russian Academy of Science.

"Applied Magnetic Resonance" публикует оригинальные статьи, предпочтительно по новым приложениям техники магнитного резонанса и по новым экспериментальным

методам. Рутинные приложения в структурной химии находятся вне тематики журнала. Журнал печатает приглашённые обзорные статьи по методам и приложениям ЯМР, ЯКР, ЭПР, мёссбауэровской спектроскопии и т.д. Публикуются специальные выпуски под редакцией известных учёных, посвящённые актуальным проблемам магнитного резонанса.

"Applied Magnetic Resonance" опубликовал специальные выпуски оригинальных статей, подготовленных в рамках Амперовских конгрессов, а также ряда специализированных Амперовских симпозиумов и международных конференций.

В 2021 году редакцией подготовлен 52-й том журнала, состоящий из двенадцати выпусков. Среди них – специальный выпуск из 16 статей, посвящённый особенностям терагерцовой ЭПР спектроскопии (гостевые редакторы профессора Хитоши Охта (Университет Кобе, Кобе, Япония) и Тору Сакаи (Университет Хёго, Кобе, Япония). Статьи в выпуске сгруппированы по следующим разделам: инструменты и методы; приложения к трёхмерным ионным низкоразмерным квантовым спиновым системам; приложения к другим экзотическим системам; теория.

Гостевой редактор профессор Эдуард Б. Фельдман (Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка) подготовил специальный выпуск, посвящённый 85-летию выдающегося учёного Вадима А. Ацаркина, который сделал большой вклад в развитие спиновой термодинамики и изучение явления динамической ядерной поляризации. Специальный выпуск содержит 14 статей, отражающих всё разнообразие научных интересов Вадима Александровича.

Гостевые редакторы профессора Майкл К. Боуман (Университет Алабамы, Таскалуса, Алабама, США), Алистер Филдинг (Ливерпульский университет Джона Мура, Ливерпуль, Великобритания) и Марк Цейтлин (Университет Западной Вирджинии, Моргантаун, Западная Вирджиния,

США) подготовили специальный выпуск, посвящённый 80-летию замечательного учёного Гарета Итона. Специальный выпуск состоит из 15 статей, содержащих как оригинальные материалы, так и обзоры друзей и коллег. Они дают представление о различных областях, в которых профессор Гарет Итон трудился многие годы. Тематика включает в себя характеристику комплексов металлов и разработку новых спиновых меток; применение сверхтонкой и дипольной спектроскопии к изучению ферментов; инструментальные разработки по визуализации ЭПР, а также прямые измерения в импульсном ЭПР и спиновом обмене в условиях насыщения.

Гостевые редакторы профессора Анн Барри Флад (Дартмут Колледж, Гановер, США), Стивен Г. Свартс (Университет Флориды, Гейнсвил, США) Бернар Галлец (Лувенский католический университет, Лувен-ла-Нев, Бельгия) и Мурали С. Кришна (Национальный институт рака, Бетесда, США) подготовили специальный выпуск, посвящённый 85-летию именитого учёного Гаральда М. Сворца, который внёс большой вклад в фундаментальное понимание физиологических и патофизиологических механизмов и разработал новые способы изучения этих процессов in vivo с помощью ЭПР. Первая часть специального выпуска содержит 15 статей, сфокусированных на ЭПР оксиметрии, которые написаны его сотрудниками, коллегами, студентами и друзьями, а также учёными из разных стран.

Специальный выпуск, посвящённый новым аспектам физики магнитного резонанса и его применений, подготовили гостевые редакторы профессора Владимир И. Чижик (Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург) и Мурат С. Тагиров (Казанский федеральный университет, Казань).

> Л. В. Мосина, заместитель главного редактора

## "EPR newsletter" и вызовы коронавируса 2.0

"EPR newsletter", официальный орган международного общества ЭПР (ЭСР) (www.ieprs.org) (МОЭ), объединяющего более тысячи учёных, применяющих метод ЭПР в своих исследованиях, представляет своим читателям актуальную информацию о жизни МОЭ, различных премиях и юбилеях, новых книгах и журналах, компьютерных программах и методах, экспериментальных ноу-хау, объявления и отчёты о локальных и международных конференциях, объявления о вакансиях и желающих найти работу, информацию о продаже и обмене оборудования, а также рекламу спонсоров [1].

Электронная версия вестника размещается на вебсайте MOЭ https://ieprs.org/newsletterpage/, причём один выпуск в году (первый) находится в свободном доступе. Журнал печатается в полном цвете в типографии Техниона (Хайфа, Израиль).

В 2021 году редакция выпустила четыре выпуска нашего издания [2-5]. В этот год появился свет в конце тоннеля в ситуации с коронавирусом. Растущий уровень вакцинации во всём мире давал нам надежду на то, что скоро будет достигнут коллективный иммунитет против COVID-19, ограничения по коронавирусу будут сняты, и мы сможем насладиться нашими личными контактами, которых так не хватало в 2020 году. Однако наша конференция "Modern Development of Magnetic Resonance 2021" (www.kfti.knc.ru/mdmr/2021) была единственной



международной конференцией по магнитному резонансу, которая в 2021 году была проведена в смешанном формате, допускающем как личное участие, так и участие онлайн.

Отметим некоторые из самых ярких публикаций отчётного года. Такой несомненно было представление читателям команды руководства МОЭ на период с 2021 по 2023 годы: президент Сонжи Хан (США), вице-президенты Майкл Василевски (США), Ясухиро Кобори (Япония), Макси Рёсслер (Германия), секретарь Аарон Бланк (Израиль), казначей Питер Кин (США), предыдущий президент Томас Приснер (Германия) и президент-основатель Гарольд Сворц [2, с. 3–6].

Второй выпуск мы начали словами благодарности Сонжи Хан нашим многолетним спонсорам, Bruker BioSpin и JEOL [3, с. 3]. Поддержка наших спонсоров чрезвычайно важна для МОЭ. Она позволяет нам реализовывать все разнообразные направления нашей деятельности. Замечательно, что наши спонсоры понимают, что поддержка науки – это беспроигрышная ситуация, и я уверена, что наши читатели согласны с этим. В своих заявлениях Фалько Буссе, президент Bruker BioSpin, и Такахиро Анаи, президент JEOL RESONANCE Inc, заявили, что гордятся своим вкладом в развитие МОЭ и продолжат поддерживать учёных [3, стр. 2, 3]. Штефан Штоль, лауреат Серебряной медали МОЭ по программному обеспечению 2021, был награждён за создание и развитие программы EasySpin [3, с. 4, 5]. Чеслав Рудович и Петр Петржик представили рассказ о развитии польской группы по электронному магнитному резонансу [3, с. 6-8]. Мы простились с Константином Ивановым, блестящим учёным, большим коллегой и нашим дорогим другом [3, с. 9]. В расцвете творчества и научного потенциала Константина нить его жизни безжалостно прервал коронавирус.

Даже ежегодное общее собрание МОЭ 2021 состоялось 24 августа в онлайн-формате на конференции ISMAR-

АРNMR 2021 (22–27 августа 2021, Осака, Япония). Эта встреча была записана, и её можно просмотреть по адресу https://ieprs.org/on-line-activities/. Подробный отчёт об этом собрании [4, с. 3–6] ясно показывает, что пандемия не могла помешать разнообразной деятельности нашего общества, направленной на повышение его видимости и привлекательности для сообщества магнитного резонанса. Елена Багрянская прочитала онлайн-лекцию в связи с её Серебряной медалью МОЭ по химии 2021, а позже опубликовала статью [4, с. 8–10], в которой иллюстрируются возможности ЭПР в обнаружении физических, химических и биологических процессов.

Хорошая идея — придать индивидуальность презентации наших спонсоров в дополнение к рекламе, публикуемой в каждом номере нашего издания, нашла воплощение в новой рубрике "Познакомьтесь с нашим главным спонсором", и первым автором этой рубрики явился Эрик Брайертон, вице-президент по разработкам, Virginia Diodes [4, стр. 6, 7].

Кончина Рихарда Эрнста, лауреата Нобелевской премии, внёсшего огромный вклад в развитие методологии ЯМР высокого разрешения, стала большой потерей для магнитно-резонансного сообщества [5, с. 9]. EPR newsletter неоднократно плодотворно сотрудничал с Рихардом Эрнстом, начиная со специального выпуска, посвящённого лауреатам Нобелевской премии по магнитному резонансу (https://ieprs.org/newsletter/vol-14-1-2/). В том номере мы опубликовали статью Ричарда Эрнста о тибетских танка. Нам также выпала честь воспроизвести его статью о списках цитирования и академических рейтинговых списках (https://ieprs.org/newsletter/vol-20-1/). Я уверена, что его статья нашла отклик в душе каждого исследователя, достаточно привести любую цитату из этой статьи, например: "Нынешний ажиотаж вокруг библиометрии сделал очевидным, что судить о качестве научных публикаций

и научных проектов по библиометрическим меркам само по себе является неадекватным и отражает неадекватность режимов управления наукой, укомплектованных ненаучными администраторами или псевдоучёными, которые не смогли выработать своё личное суждение". Не звучит ли это как эхо наших собственных мыслей?! Мы также простились с Сергеем Орлинским, чья смерть стала большим потрясением для всех, кто его знал [5, с. 10]. Ушёл великолепный физик-экспериментатор, активный член МОЭ, настоящий представитель школы ЭПР в Казанском федеральном университете.

Несомненный интерес у читателей вызвали статья Сергея Демишева, лауреата Международной премии им. Завойского, посвящённая исследованиям в области применения методов ЭПР к изучению квантовых материалов, включая сильно коррелированные металлы и квантовые критические системы [5, с. 4, 5], а также обзор статей специального выпуска журнала "Applied Magnetic Resonance" по терагерцовой спектроскопии, подготовленного Хитоши Охта и Тору Сакаи [5, с. 19].

Члены правления МОЭ; помощники редактора Кандис Клуг (Северная и Южная Америки) (также колонка New EPR Faculty), Хитоши Охта (Азиатско-тихоокеанский регион), и Сабина Ван Доорслаер (Европа) (также колонка Present Meets Future); редакторы колонок Кис Эрл (колонка Tips and Techniques), Вольфганг Любитц (колонка Guest of the Issue), Джон Пилброу (колонка EPR newsletter Anecdotes), и Штефан Штоль (колонка Software); технический редактор Сергей Ахмин заслужили высшую оценку своей работы.

#### Литература

- 1. Мосина Л.В.: Казанский физико-технический институт имени Е. К. Завойского 2020. Ежегодник (Калачёв А.А., Салихов К.М., ред.), с. 141-143. Казань: ФИЦ КазНЦ РАН 2021.
- 2. EPR Newsletter 31, no. 1 (2021)
- 3. EPR Newsletter 31, no. 2 (2021)
- 4. EPR Newsletter 31, no. 3 (2021)
- 4. EPR Newsletter 31, no. 4 (2021)

Л. В. Мосина, главный редактор

## Премия им. М. Л. Блатта 2021

Премия им. М. Л. Блатта для работников вспомогательных подразделений КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН за доброжелательное отношение к научным работникам и добросовестный многолетний труд была присуждена Учёным советом КФТИ ведущему инженеру научно-организационного отдела Диляре Вячеславовне Ильматовой.

Диляра Вячеславовна работает в нашем институте с 1996 года. Она добросовестно трудилась в лаборатории, руководимой Кевом Минуллиновичем Салиховым, в редакции журнала "Applied Magnetic Resonance", занималась документальным сопровождением научных проектов. Сейчас она работает в научно-организационном отделе в должности ведущего инженера и занимается базами данных научных журналов, в частности РИНЦ. Кроме этого, она занимается архивной работой. Сотрудники отмечают активную общественную позицию Диляры Вячеславовны в нашем институте (например, участие в организации новогодних праздников, помощь в работе Диссертационного совета).

Что бы Диляра Вячеславовна ни делала, её всегда отличает скрупулёзное отношение к порученному делу.

Поздравляем Диляру Вячеславовну, благодарим за отзывчивость и доброжелательность, готовность в нужный момент прийти на помощь. Желаем крепкого здоровья и благополучия.

> В. Н. Лисин, председатель комитета по присуждению премии им. М. Л. Блатта



Ильматова Диляра Вячеславовна

## Репортаж с торжественного заседания, посвящённого проводам Старого и встрече Нового 2022 года

В последнюю среду декабря 2021 года сотрудники физтеха встретились в актовом зале на ежегодном торжественном собрании. По доброй традиции перед собранием была проведена фотоссесия для сотрудников с Дедом Морозом и Снегурочкой.

Заседание открыл руководитель КФТИ – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН Сергей Мансурович Хантимеров. Заседание началось с минуты молчания в память о покинувших нас сотрудниках. Это Виталий Владимирович Самарцев, Ильгизар Данисович Калимуллин, Евгений Иванович Штырков, Мансур Фаляхутдинович Галяутдинов, Лев Михайлович Ильин, Хабира Мухаметгалеевна Ситдыкова. Вечная память!

Далее Сергей Мансурович перешёл к подведению итогов уходящего года. Рассказал про кадровые изменения, произошедшие в 2021 году: С. М. Хантимеров стал руководителем КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН, В. И. Хабибуллина - начальником планово-экономического отдела. Произошли изменения и в руководстве лабораторий. В качестве заведующих лабораториями были назначены: Н. И. Нургазизов в ЛФХП, А. В. Шкаликов в ЛНО, Р. И. Баталов в ЛИРВ, Г. Г. Гумаров в ЛРХиР. Было объявлено, что с начала 2022 года Т. П. Гаврилова сменит на посту учёного секретаря В. К. Воронкову. С. М. Хантимеров поблагодарил В. К. Воронкову за многолетний и добросовестный труд.

Также Сергей Мансурович рассказал и о научных достижениях за 2021 год, в частности, были отмечены новые проекты РНФ. От проектов руководитель института

перешёл к важнейшим результатам и проведённым научным конференциям, таким как "XII Международный симпозиум по фотонному эху и когерентной спектроскопии памяти профессора В. В. Самарцева" и "Modern Development of Magnetic Resonance 2021", в рамках которой проходила церемония вручения юбилейной Международной премии им. Завойского 2021. Сергей Мансурович выразил благодарность всем организаторам конференции.

Р. М. Ерёмину С. М. Хантимеров поздравил с ведомственной наградой "Почётный работник науки и высоких технологий Российской Федерации".

Были отмечены и молодые учёные нашего института. С. М. Хантимеров поздравил В. Е. Воробьёву за 3-е место в конкурсе на соискание премии им. Е. К. Завойского среди молодых учёных и А. С. Морозову, которая стала лучшим аспирантом ФИЦ КазНЦ РАН в области физических, математических и технических наук.

М. М. Бакирова, Д. П. Павлова и И. Т. Хайрутдинова поздравили с защитой кандидатских диссертации в 2021 году.

Сергей Мансурович завершил свою речь поздравлениями и тёплыми пожеланиями.

Подхватив эстафету от руководителя института, торжественное заседание продолжила ведущая Анна Морозова. Презентацию подготовил младший научный сотрудник Ранис Гарипов.

Новогодний вечер продолжился интеллектуальной игрой "Где логика?". Все зрители с огромным азартом искали логическую связь между представленными картинками и дружно отвечали на предложенные вопросы.

Далее перешли к поздравлению юбиляров 2021 года. Поздравляли по временам года, самым юбилейным оказалось лето. От юбиляров перешли к ветеранам, которых традиционно поздравили председатель профкома Р. М. Ерёмина и член профкома С. Г. Львов. Почётные



Руководитель КФТИ С. М. Хантимеров открыл торжественное собрание, посвящённое проводам Старого и встрече Нового 2022 года.



Председатель профкома Р. М. Ерёмина и член профкома С. Г. Львов вручают почётные грамоты и бессрочные удостоверения сотрудника КФТИ ветеранам КФТИ.



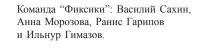
грамоты и бессрочные удостоверения сотрудника КФТИ были вручены Раисе Рафаиловне Гусевой, гл. бухгалтеру, Валентине Ивановне Хабибуллиной, руководителю финансово-экономической группы и Рустаму Ильдусовичу Хайбуллину, к.ф.-м.н. Поздравили также и Диляру Вячеславовну Ильматову, получившую в этом году премию им. М. Л. Блатта.

От старших сотрудников перешли к молодёжи и представили нового аспиранта нашего института Алевтину Шмакову. Так же ведущей были отмечены молодые сотрудники, которые выиграли различные конкурсы и гранты. Стипендию им. Б. М. Козырева получил Василий Сахин, стипендию им. Н. С. Гарифьянова в 2021 году получили сразу два аспиранта: Анна Морозова и Александр Дудалов. Победителями грантов КФТИ 2021 стали Ранис Гарипов, Джавид Мамедов и Алексей Шестаков. Упомянули и работу Совета молодых учёных, члены которого проводили экскурсию в КФТИ им. Е. К. Завойского в рамках проекта "Базовые школы РАН" и участвовали во

встрече вице-губернатора Санкт-Петербурга с молодыми учёными ФИЦ КазНЦ РАН.

От научных достижений перешли к спортивным победам. Поздравили победителей Академиады 2021 года: В. Е. Воробьёву, занявшую 1-е место, и М. М. Ахметова, занявшего 2-е место. Гордимся нашими спортсменами!

Ведущая рассказала и про Новогодний бал, который проводили накануне в актовом зале Казанского научного центра для всех сотрудников. Команда "Фиксики", в составе которой были Ранис Гарипов, Василий Сахин, Анна Морозова и Ильнур Гимазов, стала победителем Новогоднего Квиза, проводимого на новогоднем балу молодыми учёными из ИОФХ им. А. Е. Арбузова. Молодые учёные нашего института активно участвовали в организации этого мероприятия: Валерия Воробьёва традиционно была ведущей, Анна Морозова порадовала зрителей музыкальными номерами, а Андрей Камашев занимался организационными вопросами.





На новогоднем балу в актовом зале Казанского научного центра.

По завершении торжественного заседания все сотрудники спели гимн физтеха и перешли к неформальному празднованию наступающего Нового 2022 года с шампанским, мандаринами и новогодним караоке, руководил которым Ранис Гарипов.

Торжественный вечер (подготовка программы, создание презентации, праздничное оформление, музыкальная и техническая поддержка) и новогоднее караоке были организованы силами совета молодых учёных КФТИ при активном участии всех молодых сотрудников и аспирантов института и при поддержке профкома и дирекции КФТИ.

А. С. Морозова, Р. Р. Гарипов



# Алексей Калачёв: Сделать вклад науки в развитие республики весомым<sup>1</sup>

Как известно, 2021-й объявлен в России Годом науки и технологий. Рустам Минниханов, конечно, не мог обойти в своём Послании тему науки. Вот что говорит по этому поводу директор Казанского научного центра Российской академии наук Алексей Калачёв:

– У Года науки две основные задачи. Первая, я бы сказал, задача-минимум, – привлечь внимание к российской науке и её достижениям, повысить престиж профессии учёного и, как следствие, привлечь в науку молодёжь. При этом важно, что наука и технологии обозначены в связке, это лишний раз подчёркивает: развитие современных технологий невозможно без фундаментальной науки, а научные открытия должны рано или поздно воплощаться в практически важные результаты.

Вторая задача, задача-максимум, — это принятие стратегически важных решений, определяющих развитие науки и технологий на ближайшие годы или даже десятилетия. Именно это должно стать основным итогом тематического года.

В Послании Президента были чётко обозначены два момента, хорошо иллюстрирующие данные задачи. Во-первых, вклад науки в социально-экономическое развитие республики должен быть весомее. В этой связи Правительству необходимо разработать государственную программу развития научно-образовательного комплекса Татарстана на предстоящие пять лет. Во-вторых, необхо-



Алексей Алексеевич Калачёв

димо особое внимание уделить экологическим вопросам, в частности разработать комплекс мер по снижению углеродного следа, а также по развитию циркулярной экономики, предполагающей увеличение вторичной переработки ресурсов.

Президент поручил Правительству совместно с вузами, Академией наук и предприятиями подготовить соответствующие программные предложения. Думаю, у научно-образовательного сообщества республики таким образом появляется реальный шанс внести значимый экспертный вклад в формирование стратегических документов, которые определят будущее нашей науки.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Газета Республика Татарстан Опубликовано: 15.10.2021 https://rt-online.ru/aleksej-kalachyov-sdelat-vklad-nauki-v-razvitie-respubliki-vesomym/

# Вручение Международной премии имени Е. К. Завойского 2021 г.<sup>2</sup>

В Актовом зале Академии наук РТ состоялась церемония награждения Международной премией имени Е. К. Завойского при поддержке Правительства Республики Татарстан. В этом году её лауреатами стали учёные из России и Германии.

Достойными лауреатами премии им. Завойского 2021 года признаны профессор, заместитель директора по научной работе Института общей физики Российской академии наук Сергей Демишев - за достижения в области применения методов ЭПР к изучению квантовых материалов, включая сильно коррелированные металлы и квантовые критические системы, и профессор, директор 3-го Института физики и Центра прикладных квантовых технологий в Штутгартском университете Йорг Врахтруп – за достижения в области применения методов ЭПР к

изучению квантовых материалов, включая односпиновые системы и материалы для спиновой технологии.

От имени Правительства Республики Татарстан лауреатов международной премии имени Е. К. Завойского поздравила заместитель Премьер-министра Республики Татарстан Лейла Фазлеева, С поздравительным словом в адрес лауреатов выступил президент Академии наук РТ Мякзюм Салахов.

Премия имени Е. К. Завойского присуждается ежегодно за выдающийся вклад в применение или развитие метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), открытого в Казанском университете в 1944 году, в любой области науки. Награда учреждена в 1991 году. Лауреату, которого избирает международный комитет, вручаются также диплом и медаль. По традиции после торжественной церемонии обладатель премии выступает с лекцией перед собравшимися.

# Фарид Мухаметшин поздравил учёного-физика Кева Салихова с 85-летним юбилеем<sup>3</sup>

Сегодня в Казани прошло торжественное мероприятие, посвящённое 85-летию доктора физико-математических наук, профессора, академика РАН, руководителя научного направления "Физика" ФИЦ "Казанский научный центр Российской академии наук", лауреата Ленинской премии в области науки и техники Кева Минуллиновича Салихова. От имени руководства республики известного учёного с юбилеем поздравил Председатель Государственного Совета Фарид Мухаметшин.

"Выдающийся учёный, талантливый человек, выпускник Казанского университета, более 60-ти лет Вы преданно служите науке и, бесспорно, относитесь к плеяде выдающихся сынов нашего Отечества, – подчеркнул глава парламента, обращаясь к юбиляру, - многогранная научно-исследовательская, педагогическая и организаторская деятельность снискала Вам, Кев Минуллинович, заслуженное уважение и признание мирового научного сообщества. Присущий Вам оптимизм и стремление



трудиться позволяет делать новые открытия. На таких как Вы держится наша страна. На Вашем примере мы воспитываем новое поколение, плеяду молодых учёных нашей республики".

Кев Салихов – создатель научной школы методов радиоспектроскопии, ведущий специалист в области изучения динамики спиновых систем, теории химических реакций, ядерной магнитной и электронной магнитной томографии и спектроскопии электронного парамагнитного

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Сайт Академия наук Республики Татарстан, Опубликовано 1.11.2021. http://www.antat.ru/ru/news/14364/

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Газета Республика Татарстан. Опубликовано 3.11.2021 https://rt-online.ru/farid-muhametshin-pozdravil-uchenogo-fizika-kevasalihova-s-85-letnim-yubileem/



резонанса. Результаты исследований Кева Салихова оказали существенное влияние на формирование и развитие новой области науки – спиновой химии. Фундаментальные труды учёного серьёзно обогатили мировую науку, став настольными книгами для многих специалистов как в нашей стране, так и далеко за её пределами.

Учёный создал собственную научную школу, при его непосредственном участии была открыта кафедра химической физики в Казанском университете. Профессор подготовил 30 кандидатов наук, 10 его учеников стали докторами наук.

27 лет Кев Салихов посвятил развитию Казанского физико-технического института им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН и утверждению позиций Казани как мирового центра изучения ЭПР. По инициативе Кева Минуллиновича была учреждена Международная премия имени Е. К. Завойского за выдающиеся заслуги в развитии электронного парамагнитного резонанса. И сегодня он является членом международного комитета по присуждению этой премии. Кев Минуллинович - основатель и бессменный главный редактор международного журнала "Applied Magnetic Resonance".

"Жизнь вокруг не стоит на месте, мы постоянно встречаемся с новыми проблемами, — сказал сегодня Кев Салихов, — однако из всякой трудной ситуации есть выход. Для каждого из нас, учёных, это шанс найти новое решение. И искать нужно настойчиво, прежде всего, как неожиданную мысль. Жизненные трудности открывают безграничный простор для творчества. Меня вдохновляет уверенность, что ответ есть всегда".

Кев Минуллинович полон идей и новых планов. В последние годы заинтересовался методологией развития науки, технологией переработки тяжёлых нефтей (этой проблемой он занимается совместно с коллегами в КФТИ и ИОФХ), молекулярным механизмом защитного действия трегалозы на функционирование реакционного центра фотосинтетических систем в стрессовых условиях влажности и температуры среды, ведёт исследования в области квантового компьютера.

Фарид Мухаметшин пожелал юбиляру доброго здоровья и долгих лет жизни. Фарид Мухаметшин наградил Кева Минуллиновича орденом "Дуслык". Глава парламента также вручил Кеву Салихову Благодарность Государственного Советника Татарстана Минтимера Шаймиева и Благодарственное письмо председателя Государственного Совета РТ.

# "На таких людях держится страна": в Казани поздравили Кева Салихова с 85-летием<sup>4</sup>

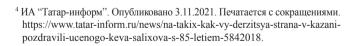
Председатель Госсовета РТ Фарид Мухаметшин наградил учёного орденом "Дуслык", а также вручил ему благодарность Государственного Советника Татарстана Минтимера Шаймиева и благодарственное письмо Председателя Государственного Совета РТ.

На торжественном мероприятии зачитали поздравительную телеграмму Президента Татарстана, в ней Рустам Минниханов назвал Салихова выдающимся учёным и талантливым педагогом, который всю свою жизнь посвятил "преданному служению науке и развитию славных исследовательских традиций физико-технического института имени Евгения Завойского".

"Во многом благодаря вам Казань стала известна во всём мире, центром изучения электронного парамагнитного резонанса, а ваши научные разработки, заслуженно отмеченные престижными наградами, открыли широкие возможности его использования в разных сферах жизни - от археологии до медицины", - говорится в тексте телеграммы.

Поздравительную телеграмму также направил руководитель Аппарата Президента РТ Асгат Сафаров. "Ваш многогранный талант и работоспособность, преданное служение избранному делу, значимый вклад в развитие Казанской физической школы и в целом отечественной науки достойны самого искреннего восхищения", - отметил он.

Кроме того, телеграмма с поздравлением поступила от главы Башкортостана Радия Хабирова. Руководитель соседней республики заметил, что трудовая биография Салихова, активная многолетняя научно-образовательная деятельность вызывают глубокое уважение.





Кев Минуллинович Салихов

Поздравил профессора с 85-летием и глава Минобрнауки Татарстана Ильсур Хадиуллин. "Все работники системы образования понимают, насколько великую роль играют учёные, в том числе Вы, Кев Минуллинович. Мы Вас почитаем как наставника системы образования. Желаю вам дальнейших побед", - заявил он, вручив юбиляру знак отличия Министерства образования и науки РТ "Почётный наставник".

"Я и сегодня полон планов. Работы много. Я планирую и дальше заниматься методологией развития науки. Я приглашаю единомышленников вместе двигаться по этому пути. Жизнь продолжается, но не в одиночку", сказал профессор Салихов.



# 2021 год в цифрах

# Кадры (на 31 декабря 2021 г.)

#### *Уволены*

- 1. Шухин А.А., м.н.с.
- 2. Хлебников В.С., инженер по ремонту
- 3. Милордова Е.О., м.н.с.
- 4. Файзрахманов К.М., слесарь-сантехник
- 5. Ловчев А.В., м.н.с.
- 6. Калимуллин И.Д., столяр
- 7. Голенева В.М., гл. экономист
- 8. Сергеев А.С., м.н.с.
- 9. Авхадиева Н.В., вед. специалист по закупкам
- 10. Самарцев В.В., г.н.с.
- 11. Хлебников С.Я., вед. инженер
- 12. Гафиятуллин Л.Г., м.н.с.
- 13. Загидуллин Р.Р., м.н.с.
- 14. Тагиров Р.Р., м.н.с.
- 15. Гайнутдинов И.В., м.н.с.
- 16. Июдин В.С., м.н.с.

# Приняты

- 1. Зыков Р.В., электромонтёр
- 2. Жевно А.В., электромонтёр
- 3. Хуснутдинова К.А., сторож базы отдыха
- 4. Шарипова А.Р., м.н.с.
- 5. Николенко Е.И., уборщица служебных помещений
- 6. Сабиров Т.Г., столяр
- 7. Хисамов Б.А., аппаратчик
- 8. Сафиуллина Ф.А., вед. бухгалтер
- 9. Попов Д.В., м.н.с.
- 10. Евсеев А.А., м.н.с.
- 11. Хисамова Э.Р., вед. специалист по кадрам

## Численность сотрудников

- Общая численность 161
- Молодых сотрудников до 35 лет (включительно) 32
- Научных сотрудников 122
- Действительных членов РАН 1
- Член-корреспондентов АН РТ 2
- Докторов наук 21
- Кандидатов наук 63

# Средний возраст сотрудников

- докторов наук 72
- кандидатов наук 51
- без степени 43
- общий 50

## Публикации

- Главы в книгах 1
- Статьи в журналах 84

## Финансирование (в тыс. руб.)

- 1) Общий объём 140169.95
  - Субсидии на финансовое обеспечение выполнения государственного задания из федерального бюджета 89568.60, в т.ч.:
    - на выполнение гос. задания 88734.18
  - услуги по аспирантуре 834.42
  - Субсидии на иные цели 706.94, в т.ч.
  - выплаты стипендий аспирантам 706.94
  - Российский фонд фундаментальных исследований 3850.00, в т.ч.
    - компенсации расходов организации, необходимых для выполнения проектов РФФИ – 2950.00
    - лучшие проекты фундаментальных исследований, выполняемые молодыми учёными, обучающимися в аспирантуре (руководители: Таланов Ю.И., Петухов В.Ю., Бухараев А.А.) – 1500.00

- Российский научный фонд (РНФ) 25200.00
- Грант в форме субсидии от сектора государственного управления (грант Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих учёных, руководитель: Хеммер Филип Роберт) 15000.00
- Возмещение ИОФХ: соисполнителю гранта РНФ 32.4 соисполнителю по договору 400.0
- Договора НИИ, контракты 3445.1
- Прочие поступления 1966.81
- 2) Средства во временном распоряжении (проекты РФФИ) без компенсации расходов, необходимых для выполнения проектов РФФИ 9400.00

# Темы государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН, выполняемые КФТИ им. Е. К. Завойского

- Развитие спиновой физики, спиновой химии и спиновой технологии. Спинтроника сверхпроводящих и магнитных топологических систем. Разработка физических принципов квантовой информатики. Когерентная и нелинейная оптика. Руководитель темы: Калачёв А.А., д.ф.-м.н. (базовое финансирование).
- Создание интеллектуальных систем и функциональных материалов для нано- и биотехнологий, элементной

базы наноэлектроники, оптоэлектроники, устройств преобразования и хранения энергии. Диагностика дисперсных систем, наночастиц и материалов, включая наноматериалы (тема выполняется совместно с ИОФХ им. А. Е. Арбузова). Руководитель темы: Карасик А.А., д.х.н., соруководитель от КФТИ: Хантимеров С.М., к.ф.-м.н. (базовое финансирование)

# Проекты, финансируемые на конкурсной основе

#### Конкурсы Минобрнауки РФ

"Гранты Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих учёных в российских образовательных организациях высшего образования, научных учреждениях, подведомственных Федеральному агентству научных организаций, и государственных научных центрах Российской Федерации"

 Квантовые оптические датчики на алмазах (рук. Хеммер Ф.Р.)

## Конкурсы Российского научного фонда (РНФ)

"Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами"

- Аблаев Ф.М., д.ф.-м.н.: Разработка эффективных протоколов обработки и передачи информации на основе состояний высокой размерности (№ 19-19-00656)
- Мамин Р.Ф., д.ф.-м.н.: Исследование возможности управления электропроводящими и магнитными свойствами высокопроводящего состояния на интерфейсе между сегнетоэлектриком и диэлектриком (№ 21-12-00179)

- "Проведение исследований на базе существующей научной инфраструктуры мирового уровня"
  - Таланов Ю.И., д.ф.-м.н.: Исследование особенностей сверхпроводимости, магнетизма и топологических эффектов в квантовых материалах (№ 21-72-20153)

"Проведение исследований научными группами под руководством молодых учёных"

- Гаврилова Т.П., к.ф.-м.н.: Исследование и разработка гибридных электродных материалов литий-ионного аккумулятора с высокой энергетической плотностью" (№ 19-79-10216)
- Камашев А.А., к.ф.-м.н.: Исследование возможности управления сверхпроводящим током в конструкции спинового клапана на базе сегнетоэлектрической подложки (№ 21-72-10178)

# Конкурсы Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ)

- 1. Галяметдинов Ю.Г., д.х.н.: Надмолекулярно-организованные люминесцентные, парамагнитные гибридные структуры на основе квантовых точек и лантаноидов (№ 20-03-00620)
- 2. Жарков Д.К., к.ф.-м.н.: Разработка люминесцентных материалов на основе редкоземельных апконверсионных наночастиц для решения задач оптогенетики и биовизуализации (№ 20-52-04018)
- 3. Леонтьев А.В., к.ф.-м.н.: Создание новых оптических наноматериалов, допированных ионами эрбия и иттербия, и изучение их нелинейных свойств методами люминесцентной спектроскопии и биений фотонного exa (№ 20-02-00545)
- 4. Лобков В.С., к.ф.-м.н.: Стратегия создания фотостабильных люминесцентных материалов с управляемыми фотофизическими свойствами на основе бета-дикетонатных комплексов лантаноидов(III) (№ 19-03-00635)
- 5. Никифоров В.Г., к.ф.-м.н.: Создание и изучение апконверсионных наночастиц на основе редкоземельных элементов для оптогенетики (№ 19-02-00569)

- 6. Самарцев В.В., д.ф.-м.н.: Создание новых оптических наноматериалов, допированных ионами эрбия и иттербия, и изучение их нелинейных свойств методами люминесцентной спектроскопии и биений фотонного exa (№ 20-02-00545)
- 7. Тейтельбаум Г.Б., д.ф.-м.н.: Особенности магнетизма топологических изоляторов (№ 20-02-00910)
- 8. Хайбуллин Р.И., д.ф.-м.н.: Исследование явления ферромагнетизма в эпитаксиальных плёнках палладия с имплантированной примесью 3d-элементов (№ 20-02-00981)

## Грант РФФИ МК

– Шкаликов А.В., к.ф.-м.н.: Источники однофотонных состояний света инфракрасного диапазона для организации секретного канала связи в турбулентной атмосфере (№ 18-29-20091)

## Гранты РФФИ "Аспиранты"

- 1. Таланов Ю.И., д.ф.-м.н.: Влияние короткоживущих магнитных и нематических возбуждений на транспортные и микроволновые свойства железосодержащих высокотемпературных сверхпроводников (№ 20-32-90063)
- 2. Бухараев А.А., д.ф.-м.н.: Развитие методов управления самосборкой короткоцепных олигопептидов для получения биосовместимых кристаллических наноструктур (№ 20-32-90101)
- 3. Петухов В.Ю., д.ф.-м.н.: Исследование структуры и структурных превращений происходящих в солях глюконовой кислоты при механоактивации методами радиоспектроскопии (№ 20-33-90201)

#### Договоры

- "Разработка и создание экспериментального образца мобильной установки по замеру геохимических маркеров" (рук. Герасимов К.И.). Договор с ФГАОУ КФУ.
- "Исследование синтезированных в НИОХ СО РАН модельных структур, содержащих триарилметильные радикалы и молекулы фтора, методом ENDOR в W-диапазоне" (рук. Суханов А.И.). Договор с НИОХ CO PAH.

# Публикации\*

#### Глава в книге

Perminov N., Tarankova D.: Chapter: Frequency characteristics of a quantum motherboard in preprocessor and distributed sensor mode. In book: Cyber-Physical Systems. Springer, Cham, 2021. pp. 373–383. eBook ISBN: 978-3-030-66077-2. DOI:10.1007/978-3-030-67892-0 30

## Публикации в журналах

- Abadi R.H., Eremina R.M., Hemmida M., Dittl A., Eremin M.V., Wolf B., Assmus W., Loidl A., Krug von Nidda H.-A.: Spin relaxation in Cs<sub>2</sub>CuCl<sub>4-x</sub>Br<sub>x</sub> // Phys. Rev. B 103, no. 6, 064420 (2021)
- Andrianov V.V., Kulchitsky V.A., Yafarova G.G., Tokalchik Y.P., Zamaro A.S., Bazan L.V., Bogodvid T.Kh., Iyudin V.S., Pashkevich S.G., Dosina M.O., Gainutdinov Kh.L.: Content of nitric oxide and copper in the olfactory bulbs of the rats brain after modeling of cerebral stroke and intranasal administration of mesenchymal stem cells // Regional Blood Circulation and Microcirculation 20, no. 2, 77–86 (2021)
- Andrianov V.V., Kulchitsky V.A., Yafarova G.G., Zamaro A.S., Tokalchik Y.P., Bazan L.V., Bogodvid T.Kh., Iyudin V.S., Pashkevich S.G., Dosina M.O., Gainutdinov Kh.L.: Comparative study of the intensity of nitric oxide production and copper content in hippocampus of rats after modeling of gemorrhagic stroke and brain injury // Appl. Magn. Reson. 52, 1657–1669 (2021)
- Bizyaev D.A., Bukharaev A.A., Nurgazizov N.I., Chuklanov A.P., Akhmatkhanov A.R., Shur V.Ya.: Magnetoelastic effect in CoNi particles caused by thermal resizing of a lithium niobate crystal substrate // Ferroelectrics 574, iss. 1, 65–71 (2021)
- Bizyaev D.A., Nurgazizov N.I., Bukharaev A.A., Chuklanov A.P., Shur V.Ya., Akhmatkhanov A.R.: Thermostimulated changes in the switching field of planar CoNi microparticles formed on a surface of single-crystal lithium niobate // Phys. Solid State 63, 1427–1432 (2021)
- Gafarova A.R., Gumarov G.G., Bakirov M.M., Zaripov R.B., Petukhov V.Yu.: Study of conformation of γ irradiated calcium gluconate by EPR // Appl. Magn. Reson. 52, 571–580 (2021)
- Gafarova A.R., Gumarov G.G., Bakirov M.M., Volkov M.Yu., Zaripov R.B., Petukhov V.Yu.: Quantum-chemical

- calculations in studying the conformation of  $\gamma$ -irradiated calcium gluconate // Appl. Magn. Reson. **52**, 1739–1748 (2021)
- 8. Gafarova A.R., Gumarov G.G., Bakirov M.M., Zaripov R.B., Petukhov V.Yu.: Study of conformation of γ-irradiated calcium gluconate by EPR // Appl. Magn. Reson. **52**, 571–580 (2021)
- Garipov R.R., L'vov S.G., Khantimerov S.M., Suleimanov N.M.: Electrical properties of low-doped carbon nanotubes/epoxy resin composite material cured in an electric field // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. Published Online: Oct. 4, 2021.
- Gavrilova T., Khantimerov S., Cherosov M., Batulin R., Lyadov N., Yatsyk I., Deeva Y., Turkin D., Chupakhina T., Suleimanov N.: Magnetic properties of Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/ Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composite // Magnetochemistry 7, 64 (2021)
- Gavrilova T.P., Khantimerov S.M., Fatykhov R.R., Yatsyk I.V., Cherosov M.A., Lee H.S., Vishwanathan R., Saravanan K., Suleimanov N.M.: Magnetic properties and vanadium oxidation state in α-Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C composite: Magnetization and ESR measurements // Solid State Commun. 323, 114108 (1–6) (2021)
- 12. Gavrilova T.P., Yagfarova A.R., Deeva Yu.A., Yatsyk I.V., Gilmutdinov I.F., Cherosov M.A., Vagizov F.G., Chupakhina T.I., Eremina R.M.: Iron oxidation state in La<sub>0.7</sub>Sr<sub>1.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>O<sub>4</sub> and La<sub>0.5</sub>Sr<sub>1.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> layered perovskites: magnetic properties // J. Phys. Chem. Solids 153, 109994 (2021)
- Gimazov I.I., Kiiamov A.G., Lyadov N.M., Vasiliev A.N., Chareev D.A., Talanova Yu.I.: Impact of impurity phases and superstoichiometric iron on the critical temperature of iron chalcogenides // JETP Letters 113, no. 7, 454–460 (2021)
- 14. Gumarov A.I., Yanilkin I.V., Yusupov R.V., Kiiamov A.G., Tagirov L.R., Khaibullin R.I.: Iron-implanted epitaxial palladium thin films: Structure, ferromagnetism and signatures of spinodal decomposition // Mater. Lett. **305**, art. number 130783 (4 pages) (2021)
- Kamashev A., Garifullin I.: Proximity effect in heterosructures based on superconductor/half-metal system // JETP Letters 113, 210–211 (2021)
- 16. Kandrashkin Yu.E., van der Est A.: Enhanced intersystem crossing due to resonant energy transfer to a remote spin // J. Phys. Chem. Lett. **12**, no. 30, 7312–7318 (2021)
- Kandrashkin Yu.E., Zaripov R.B., Fupin Liu, Büchner B., Kataev V., Popov A.A.: Temperature-dependent dynamics of endohedral fullerene Sc<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(CH<sub>2</sub>Ph) studied by EPR spectroscopy // Phys. Chem. Chem. Phys. 23, 18206–18220 (2021)
- 18. Kandrashkin Yu.E.: Influence of spin decoherence on the yield of photodriven quantum teleportation in molecular

<sup>\*</sup> Статьи, опубликованные в сборнике Ежегодник 2021, не приводятся.

- triads // J. Phys. Chem. Lett. 12, no. 27, 6405–6410 (2021)
- 19. Kaniukov E.Yu., Shumskay A.E., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M.V., Trukhanov A.V., Zubar T.I., Tishkevich D.I., Vinnik D.A., Khairetdinova D.R., Evstigneeva S.A., Rusakov V.S., Rameev B.Z., Panin L.V.: Structure and magnetic properties of FeCo nanotubes obtained in pores of ion track templates // Nano-Structures & Nano-Objects 26, art. number 100691 (1-12) (2021)
- 20. Karpasyuka V.K., Badelin A.G., Datskaya Z.R., Eremina R.M., Merkulov D.I., Estemirova S.Kh., Aljanov M.A., Seidov Z.Y.: Influence of manganese ions environment in octahedral sublattice of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>3+x</sub> manganites on their properties // Inorg. Mater. Appl. Reson. 12, no. 2, 337–342 (2021)
- 21. Khusnutdinov R.R., Mozzhukhin G.V., Konov A.B., Ozturk Y., Rameev B.Z.: Two-frequency planar gradiometer for distant NQR detection of explosives // Appl. Magn. Reson. 52, iss. 12, 1787–1797 (2021)
- 22. Koleva M.E., Nikov Ro., Nikov Ru., Nedyalkov N.N., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Rogov A.M., Stepanov A.L.: The relationship between tunable optical absorption and SERS of Ag/ZnO nanocomposites // J. Phys. Conf. Ser. **1859**, 12009 (2021)
- 23. Kozlov V.K., Turanova O.A., Kurakina O.E., Turanov A.N.: Determination of moisture content of insulating oils by CoCl<sub>2</sub> // Problemele Energeticii Regionale 1, no. 49, 21–28 (2021)
- 24. Kulbakov A.A., Sarkar R., Janson O., Dengre S., Weinhold T., Moshkina E.M., Portnichenko P.Y., Luetkens H., Yokaichiya F., Sukhanov A.S., Eremina R.M., Schlender Ph., Schneidewind A., Klauss H.-H., Inosov D.S.: Destruction of long-range magnetic order in an external magnetic field and the associated spin dynamics in Cu<sub>2</sub>GaBO<sub>5</sub> and Cu<sub>2</sub>AlBO<sub>5</sub> ludwigites // Phys. Rev. B **103**, 024447 (2021)
- 25. Lyadov N.M., Bazarov V.V., Vakhitov I.R., Gumarov A.I., Ibragimov Sh.Z., Kuzina D.M., Faizrakhmanov I.A., Khaibullin R.I., Shustov V.A.: Structure features of the nanocrystalline Ni films formed by ion sputtering technique // Phys. Solid State 63, no. 10, 1895-1901 (2021)
- 26. Mengyu Hu, Sukhanov A.A., Xue Zhang, Ayhan Elmali, Jianzhang Zhao, Shaomin Ji, Ahmet Karatay, Voronkova V.K.: Spiro rhodamine-perylene compact electron donoracceptor dyads: Conformation restriction, charge separation, and spin-orbit charge transfer intersystem crossing // J. Phys. Chem. B 25, no. 16, 4187–4203 (2021)
- 27. Migachev S.A., Shaposhnikova T.S., Mamin R.F.: The delay time of phase transition to the polar phase in relaxor ferroelectrics // Ferroelectrics 575, no. 1, 50–55
- 28. Mironov E.A., Palashov O.V., Naumov A.K., Aglyamov R.D., Semashko V.V.: Faraday isolator based on NTF crystal in critical orientation // Appl. Phys. Letters 119, iss. 7, art. number 73502 (2021)

- 29. Muhammad Imran, Sukhanov A.A., Partha Maity, Ayhan Elmali, Jianzhang Zhao, Ahmet Karatay, Omar F. Mohammed, Voronkova V.K.: Chromophore orientation-dependent photophysical properties of pyrene-naphthalimide compact electron donor-acceptor dvads: Electron transfer and intersystem crossing // J. Phys. Chem. B 125, 9244-9259 (2021)
- 30. Muhammad Imran, Xue Zhang, Zhijia Wang, Xi Chen, Jianzhang Zhao, Antonio Barbon, Voronkova V.K.: Electron spin dynamics in excited state photochemistry: recent development in the study of intersystem crossing and charge transfer in organic compounds // Phys. Chem. Chem. Phys. 23, 15835 (2021)
- 31. Nikiforov V.G.: Nonlinear properties of upconversion YVO<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> nanoparticles // IOP Conf. Series: J. Phys. Conf. Ser. 1890, 012007 (2021)
- 32. Nikiforov V.G.: Non-radiative relaxation and nonlinear properties of YVO<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> upconversion nanoparticles // Chemical Physics **551**, 111337 (2021)
- 33. Pavlikov A.V., Rogov A.M., Sharafutdinova A.M., Stepanov A.L.: Raman study of germanium nanowires formed by low energy Ag<sup>+</sup> ion implantation // Vacuum **184**, 109881 (2021)
- 34. Pavlov D.P., Batalov R.I., Leontyev A.V., Zharkov D.K., Migachev S.A., Lunev I.V., Mukhortov V.M., Shaposhnikova T.S., Mamin R.F.: Investigation of the barium strontium titanate films on the silicon substrate // Ferroelectrics 575, no. 1, 117–122 (2021)
- 35. Pavlov D.P., Garif'yanov N.N., Bannikov M.I., Salikhov T.M., Mukhortov V.M., Mamin R.F., Kabanov V.V.: Properties of the interface of Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>/LaMnO<sub>3</sub> heterostructure // Ferroelectrics 575, no. 1, 123-129
- 36. Perov I.A., Ziganshina S.A., Larionov R.A., Gerasimov A.V., Gorbatchuk V.V., Ziganshin M.A.: Smart thermal behavior of tripeptide leucyl-leucyl-leucine towards vapors of binary mixture of benzene and tetrachloromethane // Thermochimica Acta 700, art. number 178937 (2021)
- 37. Piyanzina I., Gumarov A., Khaibullin R., Tagirov L.: Ab initio investigation of impurity ferromagnetism in the Pd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> alloys: concentration and position dependences // Crystals 11, iss. 10, art. number 01257 (7 pages) (2021)
- 38. Piyanzina I.I., Pavlov D.P., Jaglicic Z., Shulyaev D.A., Tayurskii D.A., Kabanov V.V., Mamin R.F.: Structural and magnetic properties of ferroelectric/dielectric Ba-TiO<sub>2</sub>/LaMnO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>2</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures // Ferroelectrics 575, no. 1, 144-150 (2021)
- 39. Poddutoori P.K., Noah Holzer, Brandon J. Bayard, Kandrashkin Yu.E., Gary N. Lim, D'Souza F., van der Est A.: Excited state dynamics and electron transfer in a phosphorus (V) porphyrin – TEMPO conjugate // J. Chem. Sci. 133, no. 3, art. number 65 (2021)
- 40. Popov D.V., Gavrilova T.P., Gilmutdinov I.F., Cherosov M.A., Shustov V.A., Moshkina E.M., Bezmaternykh L.N., Eremina R.M.: Magnetic properties of ludwigite Mn<sub>2.25</sub>Co<sub>0.75</sub>BO<sub>5</sub> // J. Phys. Chem. Solids **148**, 109695 (1-7)(2021)

- 41. Rubinas O.R., Soshenko V.V., Bolshedvorskii S.V., Zeleneev A.I., Galkin A.S., Tarelkin, S.A., Troschiev S.Y., Vorobyov V.V., Sorokin V.N., Sukhanov A.A., Vins V.G., Smolyaninov A.N., Akimov A.V.: Optimization of the coherence properties of diamond samples with an intermediate concentration of NV centers // Results Phys. 21, 103845 (2021)
- 42. Sakhin V., Kukovitsky E., Talanov Yu., Teitel'baum G. //
  To the inhomogeneous bulk state of the Bi<sub>1.08</sub>Sn<sub>0.02</sub>Sb<sub>0.9</sub>Te<sub>2</sub>S topological insulator as revealed by ESR of the charge carriers // JETP Letters 113, no. 4, 273–278 (2021)
- Salikhov K.M.: New information about manifestations of spin exchange in the EPR spectra of solutions of paramagnetic particles under saturation conditions // Appl. Magn. Reson. 52, 1063–1091 (2021)
- 44. Samartsev V.V., Mitrofanova T.G.: Exciton coherence in a layer of CdSe/CdS/ZnS semiconductor quantum dots under continuous laser excitation and two-quantum excitonic transient holograms // J. Phys. Conf. Ser. 1890, art. number 012004 (2021)
- 45. Shakhmuratov R.: Generation of pulses from periodically sawtooth phase-modulated CW laser field using the temporal fractional Talbot effect // IEEE J. Light. Technol. 40, no. 7, 1895–1901 (2022)
- 46. Shakurov G.S., Zaripov R.B., Badikov V.V., Badikov D.V.: Wide-band EPR spectroscopy and relaxation study of Tm<sup>3+</sup> ions in PbGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> crystal // Optical Materials **121**, 111555 (2021)
- Shaposhnikova T.S., Mamin R.F.: Electric polarization in small particles of multiferroics // Ferroelectrics 576, no. 1, 62–69 (2021)
- 48. Shcherbakova N.S., Strumstedt A.A., Guransson U., Gnezdilov O., Turanov A., Boldbaatar D., Kochkin D., Ulrich Merzenich G., Koptina A.: Antimicrobial and antioxidant activity of Evernia prunastri extracts and their isolates // World Journal of Microbiology and Biotechnology 37, 129 (2021)
- 49. Stepanov A.L.: Ion assisted stimulating deposition of Pt nanoparticles in SiO<sub>2</sub> and optical properties // Applied Physics A **127**, 629 (2021)
- Stepanov A.L., Farrakhov B.F., Fattakhov Ya.V., Rogov A.M., Konovalov D.A., Nuzhdin V.I., Valeev V.F.: Incoherent-light pulse annealing of nanoporous germanium layers formed by ion implantation // Vacuum 186, 110060 (2021)
- Stepanov A.L., Khantimerov S.M., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Rogov A.M.: Formation of nanoporous Ge layers by ion implantation at different temperatures of c-Ge substrate // Vacuum 194, 110552 (2021)
- 52. Sukhanov A.A., Tarasov V.F., Likerov R.F., Eremina R.M., Zavartsev Y.D., Kutovoi S.A.: Temperature dependencies of the spin relaxation times for the isotopically pure chromium impurity <sup>53</sup>Cr<sup>3+</sup> in the Yttrium orthosilicate single crystal Y<sup>228</sup>SiO<sub>5</sub> // Appl. Magn. Reson. **52**, no. 9, 1175–1185 (2021)
- 53. Tarasov V.F., Eremina R.M., Konov K.B., Likerov R.F., Shestakov A.V., Zavartsev Yu.D., Kutovoi S.A.: EPR

- spectroscopy of <sup>53</sup>Cr<sup>3+</sup> monoisotopic impurity ions in a single crystal of scandium orthosilicate Sc<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> // Appl. Magn. Reson. **52**, 5–14 (2021)
- 54. Tarasov V.F., Sukhanov A.A., Zharikov E.V., Subbotin K.A., Lis D.A.: EPR spectroscopy of impurity ytterbium ions in synthetic forsterite single crystals // Appl. Magn. Reson. Published online 29.11.2021
- 55. Turaykhanov D.A., Akat'ev D.O., Vasiliev A.V., Ablayev F.M., Kalachev A.A.: Quantum hashing via single-photon states with orbital angular momentum // Phys. Rev. A **104**, iss. 5, 052606 (2021)
- 56. Turanova O.A., Frolova E.N., Gafiyatullin L.G., Bazan L.V., Turanov A.N., Ovchinnikov I.V.: Effect of the chemical structure of a tetradentate equatorial ligand on the spin-crossover properties of the Fe (III) complexes chain structures: Electron paramagnetic resonance study // Magn. Reson. Chem. 1, 1–8 (2021)
- Vavilova E., Nishimoto S., Salikhov T., Vasilchikova T., Nalbandyan V., Vasiliev A., Zvereva E.: Spin dynamics in the alternating chain system Li<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>SbO<sub>6</sub> with defects probed by nuclear magnetic resonance // Phys. Rev. B 103, 094415 (2021)
- Vavilova E., Salikhov T., Iakovleva M., Vasilchikova T., Zvereva E., Shukaev I., Nalbandyan V., Vasiliev A.: Effects of non-stoichiometry on the ground state of the frustrated system Li<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.6</sub>Sb<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> // Materials 14, 6785 (2021)
- 59. Vinnik D.A., Zhivulin V.E., Uchaev D.A., Gudkova S.A., Zhivulin D.E., Starikov A.Yu., Trukhanov S.V., Turchenko V.A., Zubar T.I., Gavrilova T.P., Eremina R.M., Fadeev E., Lähderanta E., Sombra A.S.B., Zhou D., Jotania R.B., Singh Charanjeet, Trukhanov A.V.: Effect of titanium substitution and temperature variation on structure and magnetic state of barium hexaferrites // J. Alloys Compd. 859, 158365 (1–9) (2021)
- 60. Xiaoyu Zhao, Sukhanov A.A., Kepeng Chen, Xinyu Geng, Yu Dong, Voronkova V.K., Jianzhang Zhao, Lang Liu: Effect of molecular conformation on the efficiency of the spin orbital charge recombination-induced intersystem crossing in bianthryls // Dyes and Pigments 187, 109121 (2021)
- 61. Yanilkin I.V., Gumarov A.I., Rogov A.M., Yusupov R.V., Tagirov L.R.: Synthesis of thin niobium films on silicon and study of their superconducting properties in the dimensional crossover region // Tech. Phys. **66**, iss. 2, 263–268 (2021)
- 62. Yuxin Yan, Sukhanov A.A., Manon H. E. Bousquet, Qinglin Guan, Jianzhang Zhao, Voronkova V.K., Daniel Escudero, Antonio Barbon, Yongheng Xing, Gagik G. Gurzadyan, Denis Jacquemin: Does twisted π-conjugation framework always induce efficient intersystem crossing? A case study with benzo[b]- and [a]phenanthrene-fused BODIPY derivatives and identification of a dark state // J. Phys. Chem. B 125 (23) 6280–6295 (2021)
- 63. Zafar Mahmood, Sukhanov A.A., Noreen Rehmat, Mengyu Hu, Ayhan Elmali, Yi Xiao, Jianzhang Zhao, Ahmet Karatay, Bernhard Dick, Voronkova V.K.: Intersystem

- crossing and triplet-state property of anthryl- and carbazole-[1,12] fused perylenebisimide derivatives with a twisted  $\pi$  conjugation framework // J. Phys. Chem. B, **125**, 9317–9332 (2021)
- 64. Zaripov R.B., Khairutdinov I.T., Salikhov, K.M.: Specific features of studying the paramagnetic relaxation of spins by the Carr–Purcell–Meiboom–Gill method related to the superposition of echo signals // Russ. J. Phys. Chem. B 15, 389–393 (2021)
- Zaripov R.B., Khairutdinov I.T., Fazleeva G.M., Islamova L.N., Gubskaya V.P., Nuretdinov I.A.: EPR study of new bis-methano[60]fullerenes in liquid // Appl. Magn. Reson. (accepted: 13 August 2021, published online: 22 August 2021)
- 66. Андрианов С.Н., Андрианова Н.С., Аблаев Ф.М., Калачёв А.А., Кочнева Ю.Ю., Шкаликов А.В.: Применение квантовых методов для контекстного поиска на фотонах с использованием тестов Белла // Изв. РАН: Сер. физ. 85, № 12, 1761–1764 (2021)
- 67. Асатрян Г.Р., Шакуров Г.С., Ильин И.В., Петросян А.Г., Ованесян К.Л., Дердзян М.В.: Широкополосная ЭПР-спектроскопия ионов  $Tb^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  в монокристаллах YAlO<sub>3</sub> // ФТТ **63**, вып. 10, 1612 (2021)
- 68. Гайсин А.И., Вахонин Т.А., Мухтаров А.Ш., Шмелёв А.Г., Балакина М.Ю.: Синтез и сополимеризация новых метакриловых мономеров для создания нелинейнооптических материалов // Изв. РАН: Сер. хим. № 9 1757—1764 (2021)
- 69. Галеев Р.Т.: Влияние переходов Ландау-Зинера на форму ас-восприимчивости // ФТТ **63**, вып. 11, 1856–1862 (2021)
- Головчук В.И., Бумай Ю.А., Лукашевич М.Г., Лядов Н.М., Файзрахманов И.А., Хайбуллин Р.И.: Корреляция электрических, гальваномагнитных и магнитных характеристик нанокристаллических плёнок железа, полученных методом ионно-ассистированного осаждения // ФТТ 63, вып. 12, 2096–2105 (2021)
- 71. Зарипов Р.Б., Хайрутдинов И.Т., Салихов К.М.: Особенности изучения парамагнитной релаксации спинов методом Карра-Парселла-Мейбума-Гилла, связанные с наложением сигналов эха // Химическая физика 40, № 6, 38–46 (2021)
- 72. Лапаев Д.В., Никифоров В.Г., Лобков В.С., Зиятдинова Р.М., Князев А.А., Галяметдинов Ю.Г.: Влияние молекулярной структуры на термочувствительные люминесцентные свойства застеклованных плёнок анизометричных бета-дикетонатных комплексов европия (III) // Изв. РАН: Сер. физ. 85, № 12, 1727–1733 (2021)
- 73. Леонтьев А.В., Чибирев А.А., Гарифьянов Н.Н., Мамин Р.Ф.: Отрицательная фотопроводимость гетероструктуры  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/LaMnO_3$  // Письма в ЖЭТФ **114**, № 12, 818–823 (2021)
- 74. Мигачёв С.А., Куркин М.И.: Особенности определения параметров ориентационных магнитных фазовых переходов в гематите магнитоакустическими методами // ФТТ **63**, вып. 2, 237–241 (2021)

- 75. Самарцев В.В., Митрофанова Т.Г., Хасанов О.Х.: Экситонная самоиндуцированная прозрачность в слое полупроводниковых квантовых точек // Изв. РАН: Сер. физ. **85**, № 8, 1213–1216 (2021)
- 76. Самарцев В.В., Митрофанова Т.Г., Хасанов О.Х.: Запертое экситонное эхо и модуляционная спектроскопия на локализованных экситонах в ансамблях наночастиц с излучающим ядром CdSe // Изв. РАН: Сер. физ. 85, № 12, 1716—1719 (2021)
- Сарычев М.Н., Бондаревская А.С., Жевстовских И.В., Уланов В.А., Шакуров Г.С., Ерганов А.В., Суриков В.Т., Аверкиев Н.С., Гудков В.В.: Туннельные механизмы релаксации системы ян-теллеровских комплексов в кристалле CaF<sub>2</sub>:Cr<sup>2+</sup>// Письма в ЖЭТФ 113, 52 (2021)
- 78. Сарычев М.Н., Бондаревская А.С., Жевстовских И.В., Уланов В.А., Шакуров Г.С., Ерганов А.В., Суриков В.Т., Аверкиев Н.С., Гудков В.В.: Релаксационный вклад системы ян-теллеровских комплексов в модули упругости легированных флюоритов // ЖЭТФ 159, вып. 5, 892 (2021)
- 79. Сорока А.С., Бумай Ю.А., Головчук В.И., Лукашевич М.Г., Оджаев В.Б., Хайбуллин Р.И.: Оптические характеристики плёнок полиимида имплантированных высокой дозой ионов марганца // Полимерные материалы и технологии 7, № 4 (в печати) (2021)
- 80. Уланов В.А., Зайнуллин Р.Р., Хушея Т.А.Н., Яцык И.В.: Необычная зависимость формы линий в спектрах электронного парамагнитного резонанса ионов Gd³+ в полупроводнике Pb<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>S от микроволновой мощности: параметры формы и возможная природа эффекта // Изв. РАН: Сер. физ. 85, № 12, 1682–1687 (2021)
- 81. Уланов В.А., Зайнуллин Р.Р., Яцык И.В., Хушея Т.А.Н.: Взаимная зависимость свойств примесных ионов Mn<sup>2+</sup> и Gd<sup>3+</sup> в узкозонном полупроводнике Pb<sub>1-x-y-2</sub>Cu<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Gd<sub>z</sub>: исследование методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса // Изв. РАН: Сер. физ. 85, № 12, 1688–1693 (2021)
- 82. Шапошникова Т.С., Мамин Р.Ф.: Электрическая поляризация в малых магнитных частицах // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования № 12, 31–34 (2021)
- 83. Шиндяев О.П., Шкаликов А.В.: Волоконные оптические устройства на основе суженных волокон // Изв. РАН: Сер. физ. **85**, 12, 1741–1745 (2021)
- 84. Хамзин Р.А., Парфенов В.В., Яцык И.В., Вагизов Ф.Г., Ерёмина Р.М.: Исследование магнитных свойств стронций-замещённого ферроманганита гадолиния методом мессбауэровской спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса // Изв. вузов. Поволжский регион. Физико-математические науки № 3, 103–113 (2021)

## Публикации в сборниках конференций

- 1. Andrianov V.V., Yafarova G.G., Tokalchik Y.P., Zamaro A.S., Bazan L.V., Kulchitsky V.A., Gainutdinov Kh.L.: Effects of perineural stem cell implantation on motor activity and content of NO and copper in the olfactory system after brain ischemia // Book of International Conference on Cognitive Sciences: Advances in Cognitive Research, Artificial Intelligence and Neuroinformatics. - Part of the Advances in Intelligent Systems and Computing book series, vol. 1358, p. 486-495, 2021
- 2. Gafarova A.R., Gumarov G.G., Bakirov M.M., Zaripov R.B., Petukhov V.Yu.: EPR study and DFT-assisted identification of radicals in y-irradiated calcium gluconate // Proceedings 17-th International School-Conference SPINUS-2021, p. 199-201. St. Petersburg: VVM Publishing House (ООО "Издательство ВВМ") 2021.
- 3. Khusnutdinov R.R., Mozzhukhin G.V., Konov A., Rameev B.Z., Ozturk Y.: Two-frequency flat gradiometer for searching explosives hidden under clothing - modeling and experiment // Proceedings of 8th International School-Conference "Magnetic Resonance and Its Applications", p. 110-113. St. Petersburg: VVM Publishing House (ООО "Издательство ВВМ") 2021.
- 4. Mozzhukhin G.V., Kupriyanova G.S., Mamadazizov S., Vafadar M., Rameev B.Z.: Quadrupole coupling constants in compounds with aminogroups in liquids // Proceedings of 8th International School-Conference "Magnetic Resonance and Its Applications", p. 149–152. St. Petersburg: VVM Publishing House (ООО "Издательство ВВМ") 2021.
- 5. Mukhametshin A.V., Lopatin O.N., Khaibullin R.I.: Optical spectra and crystal chemical features of quartz implanted with iron, cobalt and vanadium ions // Proceedings of XVII Internat. Forum-Contest of Students and Young Researchers, vol. 1, p. 271–273. St. Petersburg: Saint Petersburg Mining University 2021.
- 6. Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Нургазизов Н.И., Чирков В.В., Чукланов А.П., Ахматханов А.Р., Шур В.Я.: Исследование термоиндуцированной одноосной анизотропии методами МСМ и МОКЕ в ферромагнитных микрочастицах на ниобате лития // Сб. трудов XXIV Междунар. конф. "Новое в магнетизме и магнитных материалах" (НМММ-2021), с. 92-95. Москва: Изд-во МГУ 2021.
- 7. Бизяев Д.А., Нургазизов Н.И., Бухараев А.А., Чукланов А.П., Шур В.Я., Ахматханов А.Р.: Влияние температуры подложки из монокристаллического ниобата лития на поле переключения планарных CoNi микрочасти // Труды 25-го Междунар. симп. "Нанофизика и наноэлектроника", т. 1, с. 130-131. Н. Новгород: Изд-во ННГУ 2021.
- 8. Бухараев А.А., Бизяев Д.А., Нургазизов Н.И., Чукланов А.П., Чирков В.В., Шур В.Я., Ахматханов А.Р.: Термически индуцированный магнитоупругий эффект в квадратных планарных микрочастицах

- CoNi на поверхности ниобата лития // Труды 25-го Междунар. симп. "Нанофизика и наноэлектроника", т. 1, с. 132–133. Н. Новгород: Изд-во ННГУ 2021.
- 9. Гаврилова Т.П., Ханитимеров С.М., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Рогов А.М., Степанов А.Л.: Создание слоёв нанопористого германия различной морфологии методом ионной имплантации для анодов литийионных аккумуляторов // Материалы 14-й Междунар. конф. "Взаимодействие излучений с твёрдым телом", с. 424-428 (гл. ред. В. В. Углов). Минск: БГУ 2021.
- 10. Головчук В.И., Бумай Ю.А., Лукашевич М.Г., Лядов Н.М., Файзрахманов И.А., Хайбуллин Р.И.: Электрические и гальваномагнитные характеристики нанокристаллических плёнок железа с перпендикулярной магнитной анизотропией, сформированных методом ионно-стимулированного осаждению // Материалы 14-й Междунар. конф. "Взаимодействие излучений с твёрдым телом", с. 436-438 (гл. ред. В. В. Углов). Минск: БГУ 2021.
- 11. Гумаров А.И., Тагиров Л.Р., Хайбуллин Р.И., Юсупов Р.В., Янилкин И.В.: Особенности ферромагнетизма в эпитаксиальных плёнках палладия с имплантированной примесью железа // Сб. трудов XXIV Междунар. конф. "Новое в магнетизме и магнитных материалах" (НМММ-2021), с. 9-82-9-85. Москва: Изд-во МГУ
- 12. Загорский Д.Л., Долуденко И.М., Панина Л.В., Мельникова П.Д., Жигалина О.М., Черкасов Д.А., Хайбуллин Р.И., Чигарев С.Г., Вилков Е.А., Хмеленин Д.Н.: Слоевые нанопроволоки, полученные методом матричного синтеза: структура и магнитные свойства // Сб. трудов XXIV Междунар. конф. "Новое в магнетизме и магнитных материалах" (НМММ-2021), с. 11-18-11-21. Москва: Изд-во МГУ 2021.
- 13. Морозова А.С., Зиганшина С.А., Бухараев А.А., Зиганшин М.А.: Наноразмерные структуры на основе диглицина по данным сканирующей зондовой микроскопии // Труды 25-го Междунар. симп. "Нанофизика и наноэлектроника", т. 1, с. 316-317. Н. Новгород: Изд-во ННГУ 2021.
- 14. Морозова А.С., Зиганшина С.А., Зиганшин М.А., Бухараев А.А.: Наноразмерные структуры на основе триглицина, сформированные из тонкой плёнки на кремниевых подложках под действием органических соединений // Объединённая конф. "Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике", стр. 199-200. Москва 2021.
- 15. Нургазизов Н.И., Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Чукланов А.П., Чирков В.В., Русских И.В., Садчиков Ю.В.: Магнитно-силовая микроскопия ферромагнитных планарных микрочастиц // Труды 25-го Междунар. симп. "Нанофизика и наноэлектроника", т. 1, с. 318-319. Н. Новгород: Изд-во ННГУ 2021.
- 16. Нургазизов Н.И., Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Чукланов А.П., Шур В.Я., Ахматханов А.Р.: Изменение доменной структуры планарной СоNі частицы, обусловленное магнитоупругим эффектом при анизотропном терми-

- ческом расширении подложки // Сб. трудов XXIV Междунар. конф. "Новое в магнетизме и магнитных материалах" (НМММ-2021), с. 43-46. Москва: Издво МГУ 2021.
- 17. Павликов А.В., Шарафутдинова А.М., Рогов А.М., Степанов А.Л.: Определение доли кристаллической фазы слоёв германия, имплантированных ионами серебра и меди // Материалы 14-й Междунар. конф. "Взаимодействие излучений с твёрдым телом", с. 485-458 (гл. ред. В. В. Углов). Минск: БГУ 2021.
- 18. Сорока А.С., Бумай Ю.А., Головчук В.И., Лукашевич М.Г., Оджаев В.Б., Хайбуллин Р.И.: Модификация оптических характеристик плёнок полиимида имплантацией высокой дозой ионов марганца // Материалы 14-й Междунар. конф. "Взаимодействие излучений с твёрдым телом", с. 349-353 (гл. ред. В. В. Углов). Минск: БГУ 2021.
- 19. Степанов А.Л., Фаттахов Я.В., Ханитимеров С.М., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Коновалов Д.А., Фаррахов Б.Ф., Рогов А.М.: Отжиг слоёв нанопористого германия некогерентным импульсом света // Материалы

- 14-й Междунар. конф. "Взаимодействие излучений с твёрдым телом", с. 354-358 (гл. ред. В. В. Углов). Минск: БГУ 2021.
- 20. Шиндяев О.П., Шкаликов А.В.: Волоконные оптические устройства на основе суженных волокон // Сб. тезисов XII Междунар. симп. по фотонному эху и когерентной спектроскопии (ФЭКС-2021) памяти профессора Виталия Владимировича Самарцева (под ред. д.ф.-м.н., проф. РАН А. А. Калачёва и д.ф.-м.н., проф. РАН А. В. Наумова), электронное издание, с. 432-434. Москва: Тровант 2021.
- 21. Шмелёв А.Г., Никифоров В.Г., Жарков Д.К., Андрианов В.В., Муранова Л.Н., Леонтьев А.В., Гайнутдинов Х.Л., Лобков В.С., Алькатани М.Х., Хеммер Ф.Р.: Применение апконверсионных наночастиц YVO<sub>4</sub>:Yb,Er в задачах биовизуализации в виноградных улитках // Сб. тезисов XV Междунар. науч. школы-семинара "Фундаментальные исследования и инновации: нанооптика, фотоника и когерентная спектроскопия" (под ред. д.ф.-м.н., проф. В. В. Самарцева), с. 35–38. Москва: Тровант 2021.

# Участие сотрудников института в преподавательской деятельности

В 2021 году сотрудники КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН, помимо основной научно-исследовательской работы, занимались преподавательской деятельностью в различных вузах г. Казани, где читали следующие учебные курсы:

Баязитов Р.М., проф. каф. приборостроения и мехатроники КГЭУ

- Источники и приёмники излучений
- Вавилова Е.Л., доцент ФИЦ КазНЦ РАН
  - Чтение курса лекций для аспирантов ФИЦ КазНЦ РАН по теме: "Основы педагогики и психологии высшей школы в сфере естественных наук"
- Воробьёва В.Е., доцент каф. автоматизированных систем сбора и обработки информации КНИТУ-КХТИ
  - Компьютерное моделирование. Анализ больших данных
- Гайнутдинов Х.Л., проф. каф. физиологии человека и животных Института фундаментальной медицины и биологии КФУ
  - Медицинская биофизика
  - Нейробиология
- Гумарова И.И., доцент каф. общей физики Института физики КФУ
- Ерёмина Р.М., проф. каф. общей физики Института физики КФУ
  - Оптика

- Электричество и магнетизм
- История и методология физики

Калачёв А.А., проф. каф. оптики и нанофотоники Института физики КФУ

- Физика лазеров
- Физические основы квантовых компьютеров
- Квантовые вычисления и связь

Савостина Л.И., доцент каф. физики молекулярных систем Института физики КФУ

- Квантовая механика молекулярных систем
- Структурно-динамические свойства молекулярных систем
- Введение в профессиональную деятельность
- Суханов А.А, ст. преподаватель каф. медицинской и биологической физики с информатикой и медицинской аппаратурой КГМУ
  - Медицинская электроника
- Сулейманов Н.М., проф. каф. физики КГЭУ
  - Физические основы энергетики
- Туранов А.Н., доцент каф. медицинская физика Института физики КФУ
  - Медицинская физика
- Яцык И.В., доцент каф. общей физики Института физики КФУ
  - Физика

## Патенты

- 1. Полезная модель "Устройство для прошивания прецизионных отверстий в гаскетах ячеек с алмазными наковальнями", авторы Шмелёв А.Г., Леонтьев А.В., Хеммер Ф.Р., создана при выполнении научноисследовательских работ по гранту Правительства РФ №14.W03.31.0028 0028 по теме "Квантовые оптические датчики на алмазах" (номер государственной регистрации АААА-А18-118112890040-9, научный руководитель Хеммер Ф.Р., зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 18.05.2021).
- 2. Программа для ЭВМ "Программный комплекс хранений и обработки медицинских диагностических изображений", авторы Хабипов Р.Ш., Фаттахов Я.В., Фахрутдинов А.Р., Шагалов В.А., создана в рамках государственного задания по теме "Развитие спиновой физики, спиновой химии и спиновой технологии. Спинотроника сверхпроводящих и магнитных топологических систем. Разработка физических принципов квантовой информатики. Когерентная и нелинейная оптика" (номер государственной регистрации № АААА-А18-118030690040-8, руководитель д.ф.-м.н. Калачёв А.А., зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 23.12.2021).
- 3. Программа для ЭВМ "Программный агент синхронизации медицинских данных с централизованной базой хранения диагностических изображений", авторы Хабипов Р.Ш., Фаттахов Я.В., Фахрутдинов А.Р., Шагалов В.А., создана в рамках государственного задания по



теме "Развитие спиновой физики, спиновой химии и спиновой технологии. Спинотроника сверхпроводящих и магнитных топологических систем. Разработка физических принципов квантовой информатики. Когерентная и нелинейная оптика" (номер государственной регистрации № АААА-А18-118030690040-8, руководитель д.ф.-м.н. Калачёв А.А., зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 23.12.2021).

## Защиты, награды

В 2021 году кандидатскую диссертацию защитили:

- Бакиров Марсель Марсович (руководитель Салихов К.М., д.ф.-м.н.)
  - "Проявление переноса спиновой когерентности в спектрах ЭПР растворов нитроксильных радикалов"
- Павлов Дмитрий Павлович (руководитель Мамин Р.Ф., д.ф.-м.н.)
  - "Исследование высокопроводящих состояний в гетероструктурах Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>/LaMnO<sub>3</sub> и Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>/ La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>'
- Хайрутдинов Искандер Тагирович (руководитель -Салихов К.М., д.ф.-м.н.)
  - "Импульсный двойной электронный резонанс спиновых меток с перекрывающимися спектрами ЭПР в твёрдых телах"

Ведомственной наградой "Почётный работник науки и высоких технологий Российской Федерации" отмечены достижения д.ф.-м.н. Ерёминой Рушаны Михайловны

Благодарственные письма КФТИ за большой вклад в развитие института вручены следующим сотрудникам:

- Соловарову Николаю Константиновичу, к.ф.-м.н.
- Штыркову Евгению Ивановичу, д.ф.-м.н.
- Ивановой Татьяне Алексеевне, к.ф.-м.н.
- Петухову Владимиру Юрьевичу, д.ф.-м.н.
- Куковицкому Евгению Филипповичу, с.н.с.
- Сулейманову Наилю Муратовичу, д.ф.-м.н.
- Гурьяновой Ольге Михайловне, инженеру-исследователю
- Ивановой Галине Ивановне, к.ф.-м.н.

Премия им. М. Л. Блатта (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН) присуждена

- Ильматовой Диляре Вячеславовне, вед. инженеру научно-организационного отдела

# Конференции, организованные КФТИ и при участии КФТИ

- 1. Семинар "Нанооптика, фотоника и когерентная спектроскопия. Яльчик-2021", 1-4 июля 2021 г., пансионат "Яльчик", Марий Эл, Россия (совмесно с Институтом спектроскопии РАН (ИСАН, Москва) и Московским педагогическим государственнымй университетом (МПГУ, Москва)
- 2. International Conference "Modern Development of Magnetic Resonance (MDMR2021)", November 1-5, 2021, Kazan, Russia.
- 3. XIV Конференция молодых учёных "Молодёжь и инновации Татарстана", 21 октября 2021 г., Казань (совместно с Инновационно-производственным технопарком "Идея", Академией наук Республики Татарстан и Инвестиционно-венчурным фондом РТ)
- 4. XII Международный симпозиум по фотонному эху и когерентной спектроскопии (ФЭКС-2021) памяти профессора Виталия Владимировича Самарцева, 25-30 октября 2021 г., Казань, Россия (совмесно с Академией наук Республики Татарстан (АН РТ), Казанским (Приволжским) федеральным университетом (КФУ), Институтом спектроскопии РАН (ИСАН, Москва), Физическим институтом им. П. Н. Лебедева РАН (ФИАН, Москва) и Московским педагогическим государственным университетом (МПГУ, Москва)).
- 5. Итоговая конференция КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН, 6 и 7 декабря 2021 года (стендовая сессия), 9 февраля 2022 года (устная сессия).

# Конференция молодых учёных "Молодёжь и инновации Татарстана", 21 октября 2021 года

Секция "Цифровые технологии"

Быстров А.Е. (ПГУТИ, Самара): Разработка мобильного приложения учёта посещаемости мероприятий

Панина А.Д. (КИББ ФИЦ КазНЦ РАН): Разработка алгоритма создания и функционализации онтологии генов на примере транскриптомных данных сельдерея (Apium graveolens L.)

Секция "Медицина и технологии здоровьесбережения"

- Алиуллина Л.А. (КФУ): Разработка технологии получения субстанции растительного происхождения из листьев E.viminalis, перспективной в качестве лекарственного средства с противомикробной активностью, применяемого в стоматологической практике
- Колесова А.Ю. (КФУ): Разработка импульсных последовательностей для специализированного травматологического магнитно-резонансного томографа
- Якубова А.Ш. (КФУ): Разработка генетического теста на основе ПЦР-анализа однонуклеотидного полиморфизма rs8065080 гена TRPV1 для диагностики риска хронизации мигрени и выбора терапии

Секция "Новые материалы и химические технологии"

Гарафиев А.М. (КГАСУ): Новая энергоэффективная технология зимнего бетонирования

- Довженко А.П. (КФУ): Разработка линейки нанотрассеров для контроля, мониторинга и поиска источника загрязнения пресных подземных вод
- Лукманова Л.В. (КГАСУ): Разработка быстровозводимой технологии строительной 3D-печати

Секция "Новые приборы и интеллектуальные производственные технологии"

Муфтахутдинов А.Р. (КФУ): Разработка датчика абсолютного давления газообразной среды

Секция "Биотехнологии"

- Абдуллин Т.М. (КФУ): Разработка технологии обезвреживания и снижения класса опасности мультифракционных несортированных отходов производства и потребления в том числе медицинских
- Смирнова Елена Олеговна (КИББ): Разработка метода получения биологически активных оксилипинов с антимикробными, фунгицидными, цитостатическими свойствами

Секция "Ресурсосберегающая энергетика"

Алиев Ф.А. (КФУ): Разработка метода повышения нефтеотдачи с использованием закачки диоксида углерода и пара с внутрипластовой каталитической утилизацией диоксида углерода путём гетерогенно-каталитического гидрирования

# International Conference "Modern Development of Magnetic Resonance"

November 1st, 2021

Zavoisky Award 2021 Lectures

J. Wrachtrup: Magnetic Resonance One Spin at a TimeS. V. Demishev: EPR Adventures in the Strongly CorrelatedWorld: Quantum Materials and Quantum Critical System

Opening of the Conference

Plenary Session

Chair: A. A. Kalachev

B. Blümich: Compact Magnetic Resonance: Progress and Applications

M. K. Bowman, B. Bales, R. N. Schwartz: CW and Pulse EPR of Radicals in Solutions Undergoing Exchange

November 2nd, 2021

Chair: K. M. Salikhov Plenary Lecture G. Bodenhausen

Session: Perspectives of Magnetic Resonance in Science and Spin Technology

Invited Talks

- <u>D. McCamey</u>: Spin in Singlet Fission Identification and
   Dynamics of Singlet, Triplet and Quintet States
- A. Sojka, M. Šedivý, A. Solodovnik, A. Lagin, T. Láznička, V. Santana, A. Marko, O. Laguta, <u>P. Neugebauer</u>: High-Frequency Rapid Scan Electron Spin Resonance Spectroscopy

Oral Talk

G. S. Kupriyanova, G. V. Mozzhukhin, I. G. Mershiev, M. L. Smirnov, B. Z. Rameev: 1H, 13C NMR for Testing of Edible Oils

Chair: G. B. Teitel'baum

Session: Strongly Correlated Electron Systems

Invited Talks

- <u>V. Kataev</u>: Interplay of Magnetism and Topological Electronic Structure in Magnetic van der Waals Compounds
- S. Okubo, K. Tsuneishi, H. Takahashi, Y. Saito, S. Hara,
   T. Sakurai, E. Ohmichi, K. Takahashi, H. Ohta, K. Nawa,
   T. Yajima, Y. Okamoto, Z. Hiroi: Multi-Frequency ESR
   Study of S = 1/2 Antiferromagnetic Chain with Staggered
   Field System KCuMoO<sub>4</sub>(OH) by Force Detection ESR
   Method Using Single Microcrystal

Oral Talk

V. R. Shaginyan: Strongly Correlated Fermi Systems as New State of Matter Chair: M. Bowman

Session: Chemical and Biological Systems

Invited Talks

- E. G. Bagryanskaya, I. O. Timofeev, K. N. Bulygin, A. A. Malygin, D. M. Graifer, M. I. Meschaninova, A. G. Venyaminova, O. A. Krumkacheva, M. V. Fedin, L. Yu. Frolova, G. G. Karpova: DEER/PELDOR Study of Supramolecular Assemblies of Human Ribosome and RNAs
- <u>G. Buntkowsky</u>: Parahydrogen Induced Polarization Enhanced NMR of Peptides and Biomarkers
- K. H. Richardson, G. T. Hanke, M. M. Roessler: Insights into Redox Active Proteins in Respiration and Photosynthesis from EPR Spectroscopy

Chair: Yu. I. Talanov

Session: Strongly Correlated Electron Systems

Oral Talks

- D. V. Popov, T. P. Gavrilova, I. V. Yatsyk, M. A. Cherosov, E. M. Moshkina, V. A. Shustov, <u>R. M. Eremina</u>: Magnetic Properties of Mn<sub>1.5</sub>Co<sub>1.5</sub>BO<sub>5</sub> Ludwigite Compound
- E. Vavilova, T. Salikhov, M. Iakovleva, T. Vasilchikova, I. Shukaev, V. Nalbandyan, A. Vasiliev, E. Zvereva: Nonstoichiometry, Ground State and Temperature Transformation of the Frustrated Magnet Li<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.6</sub>Sb<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub>
- Yu. A. Sakhratov, A. Ya. Shapiro, H. D. Zhou, A. P. Reyes, L. E. Svistov: High-Field Magnetic Structure of the Triangular Antiferromagnet RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Studied by 87Rb NMR
- S. K. Gotovko, L. E. Svistov: Influence of Electric Field on the Dynamics of the Multiferroic LiCuVO<sub>4</sub>
- <u>I. Gimazov</u>, Yu. Talanov, G. Teitel'baum, R. Zaripov, K. Pervakov, V. Pudalov: Electron Spin Resonance of the Eu<sup>2+</sup> Ions in 122-type Iron Pnictides

Chair: M. R. Gafurov

Session: Perspectives of Magnetic Resonance in Science and Spin Technology

Invited Talks

- M. Fittipaldi, A. Cini, M. Perfetti, B. Kintzel, M. Böhme,
   W. Plass, R. Sessoli: Spin-Electric Coupling in a Copper(II)-Based Spin Triangle Revealed by Electric-Field-Modulated Electron Spin Resonance Spectroscopy
- A. Kuzhelev, D. Dai, V. Denysenkov, <u>T. Prisner</u>: New DNP Results in Liquid State Samples at High Magnetic Fields
- J. Matysik: Update on Radical Pairs and Photo-CIDNP to Commemorate Prof. Konstantin Ivanov

Chair: N. M. Suleimanov

Session: Other Applications of Magnetic Resonance Invited Talks

M. V. Fedin: Spin-Probe EPR of Nanoporous Materials

V. I. Volkov, A. V. Chernyak, N. A. Slesarenko: Selective Ionic and Molecular Transport in Nanochannels of Sulfocation Exchange Membranes Studied by NMR

Oral Talk

V. M. Murzakaev, N. B. Belousova, A. V. Bragin, D. A. Kisler, V. D. Skirda, A. A. Alexandrov, Ya. V. Fattakhov: Possibilities for Integrating Dielectric Scanning and Nuclear Magnetic Logging to Assess the Type of Fluid in the Well

Chair: J. Wrachtrup

Plenary Lecture

B. M. Hoffman: Radical SAM Enzymes, and the Jahn-Teller Effect Hiding in Plain Sight

Session: Chemical and Biological Systems Invited Talks.

- B. E. Bode, S. Chabbra, M. Bühl, D. J. Cole-Hamilton, D. Smith, A. J. B. Watson: Recent EPR Insights into Earth Abundant Metal Catalysis
- A. van der Est, A. Agostini, D. K. Matta, B. Ferlez, T. Biskup, S. Weber, J. Golbeck, D. Carbonera: Spin Polarized Triplet States and Radical Pair States in Heliobacterial Reaction Centres
- P. Z. Qin: CRISPR Target Recognition Investigated Using Site-Directed Spin Labeling: Mechanistic Insights **Informing Applications**

Chair: V. F. Tarasov

Session Perspectives of Magnetic Resonance in Science and Spin Technology

Invited Talks

- S. S. Eaton, G. R. Eaton, J. E. McPeak: Relaxation of Lanthanide Ions in Acidic Aqueous Ethanol Solutions
- T. Leshina, A. Ageeva, P. Kuznetsova, V. Plyusnin, A. Doktorov: Influence of the Optical Configuration of a Chiral Linked System on its Reactivity
- P. G. Baranov, A. N. Anisimov, I. D. Breev, V. A. Soltamov, R. A. Babunts, S. B. Orlinskii: Optically Active Spin Centers in Silicon Carbide for Sensing and Quantum Computing Applications: a Study of Double Resonances
- Ch. Boehme: Electrically Detected Non-Linear Electron Paramagnetic Magnetic Resonance

November 3rd, 2021

Chair B. Blumich

Plenary Lecture

G. Jeschke, L. Esteban Hofer: Integrative Structural Ensemble Biology Based on EPR-Derived Distance Distributions

Session: New Trends in Spin Chemistry

Invited Talks

- A. Yurkovskaya, H.-M. Vieth, O. Morozova, K. Ivanov: New Trends in CIDNP Study
- D. V. Stass, V. A. Bagryansky, Yu. N. Molin: Simple Rules for Resolved Level Crossing Spectra in Magnetic Field Effects on Reaction Yields
- K. Maeda: Pulse and AWG-based RF Magnetic Field Effects on Chemical Reaction Kinetics

Chair: R. M. Eremina

Session: Low-Dimensional Systems and Nano-Systems Invited Talk

A. I. Smirnov, K. Yu. Povarov, T. A. Soldatov, Ren-Bo Wang, O. A. Starvkh: Interaction of Spinons in S = 1/2 Chain Antiferromagnet Detected by ESR

Oral Talks

- V. N. Glazkov, Yu. V. Krasnikova, S. C. Furuya, K. Yu. Povarov, D. Blosser, A. Zheludev: Anisotropy-Induced Soliton Excitation in Magnetized Strong-Rung Spin Ladders
- E. B. Fel'dman, E. I. Kuznetsova, S. G. Vasil'ev: Multiple-Quantum NMR in Quasi-One-Dimensional Zigzag Spin Chains of Hambergite
- A. M. Ziatdinov: Edge Electronic States in Nanostructured Graphene Oxide Derivatives: ESR, CESR and Magnetic Susceptibility Studies

Chair B. Blumich

Session: New Trends in Spin Chemistry

Invited Talk

N. N. Lukzen: The Review of Magnetic Field Effects in Charge Separated States of Rigidly Linked Donor-Acceptor Dyads

Oral Talks

- K. M. Salikhov: New Paradigm of Spin Exchange Opens Up New Horizons
- V. P. Kozinenko, A. S. Kiryutin, A. V. Yurkovskaya: Modern Methods of Transferring Nuclear Polarization Induced by Parahydrogen Utilizing Ultra-Low Magnetic Fields
- M. Geniman: Determination of the Reorganization Energy in Degenerate Electron Exchange Reactions Involving Short-Lived Radicals by the Method of Time-Resolved **CIDNP**
- D. A. Markelov, V. P. Kozinenko, S. Knecht, A. S. Kiryutin, A. V. Yurkovskaya, K. L. Ivanova: Singlet-Triplet Conversion in Molecular Hydrogen and its Role in Parahydrogen Induced Polarization

Chair: R. M. Eremina

Session: Low-Dimensional Systems and Nano-Systems Invited Talk

I. Sudakov, E. Goovaerts, W. E. Wenseleers, J. L. Blackburn, J. G. Duque, S. Cambré: Optically Detected Mmagnetic Resonance of Chirality Sorted and Partially Oriented Single-Walled Carbon Nanotubes

Oral Talks

- A. I. Gumarov, I. V. Yanilkin, I. A. Golovchanskiy, B. F. Gabbasov, R. V. Yusupov, R. I. Khaibullin, L. R. Tagirov: FMR of Pd-Fe Alloy Films with Inhomogeneous Composition Profiles
- K. Tsiberkin, E. Kovycheva, A. Sosunov, R. Ponomarev, V. Henner: Spin-Wave and Classical Modeling of Diluted Magnetic Composite
- A. R. Khisameeva, A. V. Shchepetilnikov, I. V. Kukushkin: Electron Spin Resonance in a Strongly Correlated 2D Systems

November 4th, 2021

Chair: P. Neugebauer Plenary Lecture

D. Goldfarb: Liquid-Liquid Phase Separation of the N-Terminal Domain of CPEB4 via the Good Old CW EPR and the Help of DEER

Session: Electron Spin Based Methods for Electronic and Spatial Structure Determination in Physics, Chemistry and Biology

Invited Talks

Y. Kobori: Vibronic Spins in Singlet Fissions

- N. G. Romanov, R. A. Babunts, H. R. Asatryan: Radiospectroscopy of Non-Kramers Tb<sup>3+</sup> Ions in Yttrium Aluminum Garnet
- T. Hett, T. Zbik, S. Mukherjee, H. Matsuoka, W. Bönigk, D. Klose, Ch. Roullion, N. Brenner, S. Peuker, R. Klement, H.-J. Steinhoff, H. Grubmüller, R. Seifert, U. B. Kaupp, O. Schiemann: Spatiotemporal Resolution of Conformational Changes in Biomolecules by Combining Pulsed Electron-Electron Double Resonance Spectroscopy with Microsecond Freeze-Hyperquenching

Chair: V. N. Glazkov

Session: Chemical and Biological Systems

Invited Talks

- E. A. Konstantinova, E. V. Kytina, A. A. Dronov, A. I. Kokorin: Spin Centers in Titania Nanotubes with Different Chemical Composition
- A. I. Kokorin, E. N. Golubeva: Spin Exchange and Chemical Exchange in Biradicals
- S. A. Dzuba, E. A. Golysheva, A. S. Smorygina, V. V. Unguryan: Double Electron-Electron Resonance Revealing Heterogeneity of Model Biological Membranes

Chair: V. E. Kataev

Session: Magnetic Resonance Instrumentation

Invited Talks

- H. Ohta, S. Okubo, E. Ohmichi, T. Sakurai, H. Takahashi, S. Hara, M. Akaki: Multi-Extreme THz ESR: Current Status and Future
- H. Hirata: Simultaneous Mapping of the Partial Pressure of Oxygen and pH Using Electron Paramagnetic Resonance
- E. Richards, A. Folli, G Magri, M. Barter, J. Harari, H. Choi, D. Slocombe, D. M. Murphy, A. Porch: In situ MW Heating: Design Considerations of a Dual Mode X-band **EPR** Resonator

Chair: S. I. Nikitin

Session: Electron Spin Based Methods for Electronic and Spatial Structure Determination in Physics, Chemistry and Biology

Invited Talk

V. Tarasov, K. Konov, R. Likerov, A. Sukhanov, A. Shestakov, I. Yatsyk, R. Eremina, Yu. Zavartsev, A. Kutovoy: EPR Spectroscopy of Monoisotopic <sup>53</sup>Cr<sup>3+</sup> Ions in Orthosilicates Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> and Sc<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>

Oral Talks

- F. Murzakhanov, D. Shurtakova, A. Alexandrov, A. Tajik, A. Vakhin, M. Gafurov, G. Mamin: Relaxation Mechanisms of Intrinsic Paramagnetic Centers VO2+/FR in Heavy Oil Asphaltenes Combined with HYSCORE and **DNP** Measurements
- R. V. Yusupov, B. F. Gabbasov, I. N. Gracheva, A. A. Rodionov, S. I. Nikitin, D. G. Zverev, A. G. Kiiamov, D. G. Zverev, A. Dejneka, V. A. Trepakov: EPR Studies of the Symmetry Lowering in the Cubic Phase of Strontium Titanate
- N. A. Chumakova, A. T. Rebrikova, A. Kh. Vorobiev, M. V. Korobov, T. S. Yankova, M. V. Matveev, A. V. Kaplin, D. A. Astvatsaturov, D. S. Popov: Molecular Organization of the Swelled Graphite Oxide and the Graphite Oxide Membranes According to Spin Probe Data
- V. A. Ulanov, R. R. Zainullin, T. A. H. Housheya, I. V. Yatsyk: EPR of Crystalline Pb<sub>1-x-v</sub>Cu<sub>x</sub>Gd<sub>v</sub>S Semiconductor Alloy: Unusual Dependence of Resonant Lines Shapes on Microwave Power and Possible Reasons of the Effect

Chair: S. V. Demishev

Plenary Lecture

M. E. Smith: Recent Advances in Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials

Session: Magnetic Resonance Instrumentation

Invited Talk

A. Blank, Y. Artzi, N. Dayan: ENDOR with ESR Micro-Resonators

Oral Talks

- R. A. Babunts, Yu. A. Uspenskaya, N. G. Romanov, S. B. Orlinskii, G. V. Mamin, E. V. Shornikova, S. Shendre, S. Delikanli, H. V. Demir, P. G. Baranov, D. R. Yakovlev, M. Bayer: Magnetic Properties of Colloidal Core-Shell CdSe/(Cd,Mn)S Nanoplatelets Studied by High-Frequency EPR, ENDOR
- O. Tseytlin, A. Bobko, R. O'Connell, M. Tseytlin: Rapid Scan EPR Imaging

Chair: L. R. Tagirov

Session: Theory of Magnetic Resonance

Invited Talk

A. G. Maryasov, M. K. Bowman Static and Dynamic Vector Models in EPR of Anisotropic Centers

Oral Talks

- I. I. Geru: Shift of the NMR Line Caused by the Interaction of Nuclei with Triplet Excitons
- K. Amrutha, K. Velavan: Determination of the Electron Spin Relaxation Rate of Ni(II) Ions in the Crystalline Environment at 300 K

Chair: V. R, Shaginyan

Session: Spin-Based Information Processing

Invited Talk

Yu. M. Bunkov: Quantum Magnonics

Oral Talk

V. Soltamov, F. Murzakhanov, S. Orlinskii, G. Mamin, B. Yavkin, T. Biktagirov, U. Gerstmann, H. J. von Bardeleben: High Frequency Pulsed EPR/ENDOR studies of NV-Defects in Silicon Carbide

Chair: M. S. Tagirov

Session: Magnetic Resonance Imaging

Invited Talk

G. R. Eaton, L. Woodcock, G. Rinard, S. deGraw, S. S. Eaton: Rapid Scan EPR at L-Band

Oral Talks

D. Abdulganieva, N. Shamsutdinova, V. Mukhamadieva, Ya. Fattakhov, A. Fakhrutdinov, A. Bayazitov, R. Khabipov, V. Shagalov, V. Odivanov, A. Anikin: Development of Methods for Early Detection of Rheumatoid Arthritis

M. Ya. Fattakhova, V. N. Krasnozhon, V. V. Fedorova, R. Sh. Khabipov, E. S. Bekmacheva: Diagnostics and Rehabilitation of Patients with Voice Diseases

Chair: A. I. Kokorin

Session: Perspectives of Magnetic Resonance in Science and Spin Technology

Oral Talks

D. A. Nevostruev, A. V. Kulikova, D. S. Baranov, M. N. Uvarov: Free Radicals within Active Layers of Organic Solar Cells and Their Effect on Photoinduced Charge Carriers

D. V. Azamat, A. G. Badalyan, N. G Romanov, M. Hrabovsky, L. Jastrabik, A. Dejneka, D. R. Yakovlev, M. Bayer: Spin Echo Studies in GaN:Fe: Spin-Phonon Relaxation and Ligand Hyperfine Interactions

Invited Talk

P. E. Doan: A Convenient, Improved Calibration of EPR Rapid-Freeze Quench Times: Kinetics of EDTA Transfer from Calcium(II) to Copper(II)

Poster Session

November 5th, 2021

Chair: R. N. Shakhmuratov

Plenary Lecture

I. V. Koptyug: NMR and MRI Studies of Catalytic Processes Taking Advantage of Nuclear Spin Hyperpolarization

Session: Chemical and Biological Systems

Invite Talk

S. Ruthstein: Utilizing EPR Spectroscopy and Computational Modelling To Evaluate the Mechanism Underlying Metal Transcription Activators and De-Repressors

Oral Talks

A. Brovko, K. Lomanovich, S. Dobryunin, Yu. Polienko, I. Kirilyuk, E. Bagryanskaya: EPR and Quantum Chemical Studies of the Pirolidine Nitroxides with Bulky Substituents

E. N. Golubeva, E. M. Zubanova, P. S. Timashev, A. I. Kokorin, M. Ya. Melnikov Spin Probe Approach for Studying Inhomogeneities in Solutions of Thermoresponsive Polymers

Chair: E. L. Vavilova

Session: Modern Methods of Magnetic Resonance Invited Talks

H. S. Mchaourab: EPR in the Age of CryoEM: Two Recent Stories

S. A. Izmailov, S. O. Rabdano, I. S. Podkorytov, O. O. Lebedenko, D. A. Luzik, Z. Hasanbasri, S. Saxena, N. R. Skrynnikov: Structural and Dynamic Origins of ESR Lineshapes in Spin-Labeled GB1 Domain: the Insights from Experiments and Spin Dynamics Simulations Based on MD Trajectories

Oral Talk

B. B. Kharkov, I. S. Podkorytov, S. A. Bondarev, M. V. Belousov, V. A. Salikov, G. A. Zhouravleva, N. R. Skrynnikov The Role of Rotation in Diffusion NMR Experiments on Supramolecular Assemblies

Chair: N. R. Skrynnikov

Session: Chemical and Biological Systems

Oral Talks

S. S. Yakushkin, V. L. Kirillov, A. A. Philippov, O. N. Martyanov: Electron Spin Resonance Study of the Epoxide Thiolysis Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetically Separable Catalyst

K. Makarova, K. Zawada, M. Wiweger: In vivo Free Radicals Detection in Zebrafish Embryos with X band Electron Paramagnetic Resonance

A. Ageeva, I. Magin, A. Stepanov, N. Polyakov, T. Leshina: Stereoselectivity, Spin Selectivity and Chiral Inversion in Diastereomers of Chiral Drugs. Spin Chemistry and Photochemistry Investigation

B. Asanbaeva, A. A. Sukhanov, A. A. Diveikina, O. Yu. Rogozhnikova, D. V. Trukhin, V. M. Tormyshev, A. S. Chubarov, A. G. Maryasov, A. M. Genaev, E. G. Bagryanskaya: W-band <sup>19</sup>F ENDOR Spectroscopy for Distance Measurement Using Trityl Spin Probe

Chair: V. I. Volkov

Session Modern Methods of Magnetic Resonance Invited Talks

S. O. Travin, A. I. Kokorin: Abstract on Algorithm for Blind Recognition of EPR Spectra

S. V. Dvinskikh: Sign-Sensitive Dipolar NMR Methods in Liquid Crystals

Oral Talks

E. I. Kondratyeva, E. M. Alakshin, K. R. Safiullin, V. V. Kuzmin, M. S. Tagirov: Spin Kinetics of 3He in Contact with DyF3 Nanoparticles

I. V. Zhukov, A. S. Kityutin, F. Ferrage, G. Buntkowsky, G. Bodenhausen, A. V. Yurkovskaya, K. L. Ivanov: Isotropic Mixing at Ultra-Low Field: a Way to Total Chemical Shift Correlation between All Magnetic Nuclei

#### Poster Session

- D. O. Akatiev, D. A. Turaikhanov, <u>A. V. Shkalikov</u>, I. Z. Latypov, A. A. Kalachev: Investigation of the Passage of Single-Photon States with an OAM Through a Turbulent Atmosphere
- M. M. Akhmetov, G. G. Gumarov, V. Yu. Petukhov, R. B. Zaripov, G. N. Konygin, D. S. Rybin: The Structure of Radicals in Mechanically Activated Calcium Gluconate
- 3. <u>D. V. Alimov</u>, S. Pylaeva, M. Yu. Ivanov, M. V. Fedin: MD Study of Structural Anomaly of Dibutyl Phtalate at Different Temperatures
- 4. <u>D. A. Astvatsaturov</u>, A. Kh. Vorobiev: EPR Spectra of Metal Ions on Graphite Oxide
- T. I. Chupakhina, R. M. Eremina, <u>I. V. Yatsyk</u>, T. P. Gavrilova, Yu. A. Deeva, A. A. Sukhanov: Investigation of Layered Perovskite-Like Oxides Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> Doped with La and Cu by EPR
- M. M. Bakirov, I. T. Khairutdinov, B. Bales: The Dobryakov-Lebedev Relation Applied to Partially-Resolved EPR Spectra
- O. D. Bakulina, M. Yu. Ivanov, M. V. Fedin: Nanostructural Anomalies and Heterogeneities in Organic Glasses Revealed by EPR
- 8. <u>D. Blokhin</u>, D. Sanchugova V. Klochkov: Spatial Structure of PAP (85-120) Peptide Forming SEVI Fibrils by NMR Spectroscopy
- 9. A. V. Bogaychuk, <u>T. H. Farkhutdinov</u>: T<sub>2</sub>×T<sub>2eff</sub> Low-Field NMR-Relaxometry for Solids
- 10. M. L. Falin, V. A. Latypov, S. L. Korableva: Determination of Position of Impurity Er<sup>3+</sup> Ion at Cubic Sites in CsCaF<sub>3</sub> Single Crystals
- B. F. Farrakhov, A. L. Stepanov, Ya. V. Fattakhov, D. A. Konovalov, V. I. Nuzhdin, V. F. Valeev: Incoherent-Light Pulse Annealing of Nanoporous Germanium Layers Formed by Ion Implantation
- M. Fedotov, I. Mershiev, G. Kupriyanova, N. Sinyavsky: Distribution of <sup>14</sup>N NQR Relaxation Times in Sulfonamide Polymorphs
- E. Frolova, O. Turanova, L. Gafiyatullin, L. Bazan, A. Turanov, I. Ovchinnikov: Chain Fe (III) Complexes with Tetradentate Ligands
- 14. Kh. L. Gainutdinov, G. G. Yafarova, V. V. Andrianov, A. S. Zamaro, Y. P. Tokalchik, L. V. Bazan, T. Kh. Bogodvid, V. S. Iyudin, V. A. Kulchitchky: EPR Study of the Content of Nitric Oxide and Copper in the Hippocampus of Rats in the Acute Phase of Ischemic Stroke
- A. R. Gafarova, G. G. Gumarov, V. Yu. Petukhov, R. B. Zaripov, M. M. Bakirov: DFT-Assisted Study of Conformation of γ-Irradiated Calcium Gluconate
- 16. <u>R. T. Galeev</u>: Peculiarities of the ac-Susceptibility in the Vicinity of Level Anticrossing
- T. P. Gavrilova, Yu. A. Deeva, I. V. Yatsyk, I. F. Gilmutdinov, M. A. Cherosov, F. G. Vagizov, T. I. Chupakhina, R. M. Eremina: Iron Oxidation State in La<sub>0.7</sub>Sr<sub>1.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>O<sub>4</sub> and La<sub>0.5</sub>Sr<sub>1.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> Layered Perovskites

- A. Yu. Germov, D. A. Prokopyev, K. N. Mikhalev, A. S. Konev: NMR Study of Size Effects in Ferromagnetic Nanoparticles
- Yu. Goryunov, A. Nateprov: Anisotropy of the Paramagnetic Susceptibility in the 3D Dirac Semimetal Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> Caused by Chromium Impurity: the ESR on Cr<sup>3+</sup> Ions
- 20. T. A. H. Housheya, A. V. Shestakov, I. V. Yatsyk, <u>V. A. Ulanov</u>: EPR of Pb<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>S:Mn<sup>2+</sup> Semiconductor Alloy Powder: Results of Double Doping of Galena
- Yu. E. Kandrashkin, A. van der Est: Enhanced Intersystem Crossing due to Resonant Energy Transfer to a Remote Spin
- 22. <u>A. V. Kaplin</u>, A. T. Rebrikova, D. Popov: Phase Transformations in the System "Graphite Oxide Acetonitrile" According to Spin Probe Technique
- 23. <u>I. T. Khairutdinov</u>, K. M. Salikhov: Three Pulse ELDOR Simulation for the Case of Overlapping EPR Spectra of Spin Labels Taking into Account "Flip-Flop" Terms of Dipole-Dipole Interaction
- 24. S. S. Khutsishvili, A. I. Perfil'eva, O. A. Nozhkina, N. I. Tikhonov: Stimulation of Plant Stress Resistance of Agricultural Solanum Tuberosum L. Using Metal-Containing Bionanocomposites Based on Polysaccharides
- A. G. Kiiamov, M. D. Kuznetsov, Z. Seidov, V. Tsurkan, H.-A. Krug von Nidda, D. Croitori, L. R. Tagirov, D. A. Tayurskii: Transport Properties of Quasi-One-Dimensional Iron Chalcogenide KFeS<sub>2</sub>
- 26. E. A. Konstantinova, V. B. Zaitsev, E. V. Kytina, A. V. Marikutsa: Paramagnetic Centers and Rhodamine Dye Luminescence of Titania-Based Nanoheterostructures
- N. A. Kudriavykh, A. S. Kiryutin, A. S. Poryvaev, M. V. Fedin, D. M. Polyukhov: Highly Efficient MOF-Based Catalyst for Ortho-Para Hydrogen Conversion
- O. O. Lebedenko, S. A. Izmailov, V. A. Salikov, N. R. Skrynnikov: Validating MD Models of Disordered Proteins Using NMR Data on Translational Diffusion
- 29. <u>R. Likerov</u>, A. Sukhanov, I. Yatsyk, V. Tarasov: Magnetic Interactions and Spin Dynamics of the <sup>53</sup>Cr in the Orthosilicate Host Crystals
- A. Mamedov, A. Sukhanov, V. K. Voronkova, X. Zhang,
   J. Zhao: Electron Spin Polarization Dynamic in a Bay-Substituted Perylene Bisimide upon Photoexcitation
- 31. <u>S. Mamadazizov</u>, G. S. Kupriyanova: Nuclear Quadrupole Resonance Spectra of Nitrogen-Based Heterocycles
- 32. <u>D. V. Mamedov, R. M. Eremina</u>, F. G. Vagizov, T. Maiti: Magnetic Properties of Double Perovskites  $Ba_xSr_{2-x}TiFeO_6$  (x = 0, 0.1, 0.15, 0.25)
- 33. <u>A. Minsafina</u>, A. Bogaychuk: Application of Low-Field NMR-Relaxometry for Soybean Lecithin
- 34. A. Nikitina, Yu. Bogachev, M. Shishkina: Modern MRI Methods in the Diagnostics of Brain Diseases
- 35. E. Okumuş, S. T. Öztürk, M. Yu. Seyidov: The Localization of Co Dopant in the Structure of TlInS<sub>2</sub> Ternary Semiconductor Obtained from EPR Investigations
- I. K. Ostrovskaya, K. Lindt, N. F. Fatkullin, C. Mattea, S. Stapf: Free Induction Decay (Khan Echo) in Deuterated PEO Melts

- 37. A. S. Parfishina, A. V. Egorov, A. G. Kiiamov, S. L. Korableva, D. S. Nuzhina, A. A. Rodionov, I. V. Romanova, K. R. Safiullin, M. S. Tagirov: Similarities and Differences of <sup>169</sup>Tm in LiTm<sub>(0.02)</sub>Y<sub>(0.98)</sub>F<sub>4</sub> and LiTmF<sub>4</sub>: NMR
- 38. M. V. Pasynkov, A. A. Busse, A. V. Petrov, R. V. Yusupov, S. I. Nikitin, A. I. Gumarov, I. V. Yanilkin, A. G. Kiiamov, L. R. Tagirov: Magnetization Precession in Three-Layer PdFe/W/PdFe Heteroepitaxial Structure with Perpendicular Magnetic Anisotropy
- 39. A. T. Rebrikova, N. A. Chumakova, V. Kh. Vorobiev, M. V. Korobov: Application of EPR Method to Study of Binary Systems Graphite Oxide - Polar Liquids
- 40. B. A. Rodin, V. P. Kozinenko, J. Eills, K. Ivanov, A. Yurkovskaya: General Adiabatic Pulses for Transferring Singlet Order to Heteronuclear Magnetization: Application to Fumarate Hyperpolarized with Parahydrogen
- 41. V. O. Sakhin, E. F. Kukovitskii, Yu. I. Talanov, G. B. Teitel'baum: The Bulk Transport Properties of the Bi<sub>1.08</sub>Sn<sub>0.02</sub>Sb<sub>0.9</sub>Te<sub>2</sub>S Topological Insulators as Revealed from ESR and Resistivity Data
- 42. V. A. Salikov, N. R. Skrynnikov, I. S. Podkorytov: Improved Processing Scheme for Diffusion NMR Data Implemented in Web Server DDfit
- 43. D. A. Sanchugova, V. V. Klochkov, D. S. Blokhin: The Structure of Fibril-Forming SEM1(68-85) Peptide Increasing the HIV Infection
- 44. G. S. Shakurov, H. R. Asatryan, A. G. Petrosyan, K. L. Hovannesyan, M. V. Derdzyan: Tunable EPR Spectroscopy of Non-Kramers Ions in a YAlO3 Crystal
- 45. T. Shaposhnikova, R. Mamin: The Region of Existence of Nanoscale States with Magnetic and Ferroelectric Ordering
- 46. L. V. Sharipova, E. A. Ermakova, A. N. Turanov, B. I. Khayrutdinov, Y. F. Zuev: Intermolecular Mobility of Pillar[5]arene – α-Lipoic Acid Complex by NMR Spectroscopy Data
- 47. A. V. Shestakov, I. I. Fazlizhanov, I. V. Yatsyk, M. A. Cherosov, I. I. Ibragimova, R. M. Eremina: Direct Measurements of Magnetic Polarons in  $Hg_{1-x}Mn_xTe$  (x = 0.135) by Magnetic Resonance Method
- 48. F. Siraev, M. Avdeev, Yu. Proshin: Variation Perturbation Scheme for Calculating Temperature Dependence of the Unconventional Spin-Singlet Superconductors
- 49. M. Smirnov, I. Mershiev, G. Kupriyanova: <sup>13</sup>C NMR High Resolution Spectrometry and Relaxometry for Soybean Oil Research
- 50. A. V. Spiridonova, M. A. Cherosov, B. F. Gabbasov, A. G. Kiiamov, R. V. Yusupov, O. V. Nedopekin, I. V. Romanova: Investigation of Pyrochlore Structure Compounds: Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and (Y<sub>0.95</sub>Er<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Synthesis, Magnetic Measurements and ab initio Calculations

- 51. A. A. Sukhanov, V. K. Voronkova, Yuxin Yan, Zafar Mahmood, J. Zhao: Time Resolved EPR Study of Some Photoexcited Twisted Molecules
- 52. A. Sukhanov, M. Mamedov, A. Semenov, K. Salikhov: On the Manifestation of the Le Chatelier-Braun Principle in Trehalose Matrices Photosystem 1
- 53. A. A. Tarasova, N. V. Anisimov, O. S. Pavlova, M. V. Gulyaev, I. A. Usanov, Yu. A. Pirogov: Fluorine and Sodium MRI on 0.5 T Clinical Scanner
- 54. F. Teleanu, A. Topor, D. Serafin, A. Sadet, P. R. Vasos: Rotating-Frame Overhauser Enhancement Using Long-Lived Coherences
- 55. V. A. Tumanov, V. E. Zayceva, Yu. N. Proshin: Critical Temperature of Superconductor/Ferromagnet Nanostructure Containing Magnetic Skyrmion
- 56. Yu. A. Uspenskaya, R. A. Babunts, L. S. Vlasenko: Application of High Frequency Magnetic Resonance Spectrometer for Study of Recombination Centers by Microwave Spin Dependent Photoconductivity
- 57. V. E. Vorobeva, D. V. Starichenko, M. S. Gruzdev, U. V. Chervonova, A. M. Kolker: Magnetic Study of the Dendrimeric Iron(III) Carbazole Complexes
- 58. V. E. Vorobeva, R. B. Zaripov, M. S. Gruzdev, U. V. Chervonova: EPR Study of the Mononuclear Iron(III) Complexes with Biphenyl-Bisubstituted Schiff Base Ligand
- 59. T. S. Yankova, N. A. Chumakova: Site-Specific Spin Probing of Graphite Oxide Membrane Using 4-AminoTEMPO
- 60. A. Yazikova, A. Poryvaev, E. Gjuzi, D. Polyukhov, F. Hoffmann, M. Froba, M. Fedin: Chemisorption Study of Nitrogen Monoxide into Radical-Containing Xerogel by EPR Spectroscopy
- 61. S. V. Yurtaeva, I. V. Yatsyk, A. I. Valieva, E. A. Gumerova, N. I. Rumyantsev: FMR Signals in Cultivated Cells Fagopyrum Tataricum
- 62. R. B. Zaripov, Yu. E. Kandrashkin, K. M. Salikhov, B. Büchner, F. Liu, M. Rosenkranz, A. A. Popov, V. Kataev: EPR Study of Endohedral Fullerene Sc<sub>2</sub>@  $C_{80}(CH_2Ph)$
- 63. A. M. Ziatdinov, A. K. Tsvetnikov: In situ EPR Study of the Mechanisms and Kinetics of Intercalation of Molybdenum Pentafluoride Molecules from the Liquid Phase into Graphite
- 64. A. L. Zinnatullin, B. F. Gabbasov, R. V. Yusupov, R. I. Khaibullin, F. G. Vagizov: Anisotropic Ferromagnetism in High Dose Iron Implanted Magnesium Oxide
- 65. E. M. Zubanova, T. A. Ivanova, E. N. Golubeva: Coil to Globule Transition in PNIPAM and Its Copolymer Solutions: EPR Spin Probe Technique Study

## Итоговая конференция КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН

Стендовая сессия

6 декабря

- Гайнутдинов Х.Л., Андрианов В.В., Яфарова Г.Г., Базан Л.В., Июдин В.С. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Богодвид Т.Х. (КФУ), Замаро А.С., Токальчик Ю.П., Пашкевич С.Г., Досина М.О., Кульчицкий В.А. (Институт физиологии НАН Беларуси, Минск, Беларусь): Исследование содержания оксида азота и меди в гиппокампе крыс после моделирования геморрагического инсульта и травмы головного мозга
- Хайрутдинов И.Т., Салихов К.М.: Моделирование сигнала трёхимпульсного PELDOR для перекрывающихся спектров ЭПР с учётом "флип-флоп" слагаемых гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия
- Кандрашкин Ю.Е.: Усиление интеркомбинационных переходов хромофора за счёт резонансного переноса энергии на удалённый спин
- Суханов А.А., Воронкова В.К. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Yuxin Yan, Z. Mahmood, J. Zhao (Dalian University of Technology, China): Изучение влияния закрученности молекул на эффективность формирования триплетных состояний. Результаты изучения методом ВР ЭПР.
- Галеев Р.Т.: Ас-восприимчивость в окрестности антипересечения уровней
- Зарипов Р.Б., Кандрашкин Ю.Е. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Попов A.A., Катаев B.E. (IFW Dresden, Dresden, Germany). Изучение спиновой динамики диметаллофуллерена Sc<sub>2</sub>@C80(CH<sub>2</sub>Ph)
- Салихов К.М., Суханов А.А. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Мамедов М.Д., Семёнов А.Ю. (МГУ, Москва). Молекулярная модель протекторного влияния трегалозы на перенос электрона в комплексах фотосистемы I, основанная на гипотезе о различной адсорбции трегалозы на белке и принципе Ле Шателье-Брауна
- Salikhov K.M.: New information about manifestations of spin exchange in the EPR spectra of solutions of paramagnetic particles under saturation conditions.
- Salikhov K.M.: An attempt to determine effective spin-lattice relaxation time with allowance for spectral diffusion when detecting continuous wave EPR spectra under saturation conditions.
- Бакиров М.М., Хайрутдинов И.Т. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Бейлс Б.Л. (Western Institute of Nanoelectronics, University of California, Los Angeles, USA): Применение соотношения Добрякова-Лебедева к частично разрешённым спектрам ЭПР
- Мамбетов А.Е.: Алгоритм расчёта TR-CW EPR-спектров фотовозбужденных триплетов.
- Чупахина Т.И. (ИХТТ УрОРАН, Екатеринбург), Ерёмина Р.М., Яцык И.В., Гаврилова Т.П. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Деева Ю.А. (ИХТТ УрОРАН, Екатеринбург), Суханов А.А. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН): Исследо-

- вание методом ЭПР слоистых перовскитоподобных оксидов Sr<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> легированный La и Cu
- Фролова Е.Н., Туранова О.А., Гафиятуллин Л.Г., Базан Л.В., Туранов А.Н., Овчинников И.В.: Цепочечные комплексы Fe(III) с тетралентатными лигандами.
- Юртаева С.В., Яцык И.В. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Валиева А.И., Гумерова Е.А., Румянцева Н.И. (КИББ ФИЦ КазНЦ РАН): Сигналы ФМР в неморфогенных клетках Fagopyrum tataricum, культивируемых в условиях in vitro
- Шакуров Г.С., Зарипов Р.Б. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Бадиков Д.В., Бадиков В.В. (КубГУ, Краснодар). Широкополосная ЭПР-спектроскопия и релаксация ионов Tm<sup>3+</sup> в кристалле PbGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>
- Фалин М.Л., Латыпов В.А. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Короблева С.Л. (КФУ). Определение позиции примесного иона Er<sup>3+</sup> в кристалле CsCaF<sub>3</sub>
- Гаврилова Т.П., Яцык И.В., Ерёмина Р.М. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Деева Ю.А., Чупахина Т.И. (ИХТТ УрОРАН, Екатеринбург), Гильмутдинов И.Ф., Вагизов Ф.Г. (КФУ). Метамагнитные переходы в твёрдых растворах CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Fe
- Суханов А.А., Тарасов В.Ф. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Жариков Е.В., Субботин К.А. (ИОФ РАН, Москва), Дудникова В.Б. (МГУ, Москва): ЭПР-спектроскопия примесных ионов Yb3+ в монокристаллах форстерита  $(Mg_2SiO_4)$
- Housheya Т.А.Н. (КГЭУ), Шестаков А.В., Яцык И.В. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Уланов В.А. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН, КГЭУ). ЭПР в  $Pb_{1-x}Ni_xS:Mn^{2+}$  полупроводниковом порошке: результаты двойного легирования
- Мамедов Д.В., Фазлижанов И.И., Ерёмина Р.М., Лядов Н.М., Шустов В.А. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН, КГЭУ), Вагизов Ф.Г. (КФУ), Маіті Т. (Индия). Исследования магнитных и структурных свойств двойных перовскитов BaxSr<sub>2-x</sub>TiFeO<sub>6</sub>
- Попов Д.В., Гаврилова Т.П., Яцык И.В. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Черосов М.А. (КФУ), Мошкина Е.М. (ИФ СО РАН, Красноярск), Шустов В.А., Ерёмина Р.М. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН): Магнитные свойства людвигитов  $Mn_{1.5}Co_{1.5}BO_5$
- Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Нургазизов Н.И., Чукланов А.П., Шур В.Я., Ахматханов А.Р.: Влияние температуры подложки из монокристаллического ниобата лития на поле переключения планарных CoNi микрочастиц
- Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Нургазизов Н.И., Чукланов А.П. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Шур В.Я., Ахматханов А.Р. (УрФУ, Екатеринбург): Исследование магнитоупругого эффекта в микрочастицах СоNi индуцированного анизотропным термическим расширением монокристаллической подложки из ниобата лития
- Морозова А.С., Зиганшина С.А. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Зиганшин М.А. (КФУ), Бухараев А.А. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН): Наноразмерные структуры на основе триглицина, сформированные из тонкой плёнки на кремниевых подложках под действием органических соединений.

- Лядов Н.М., Файзрахманов И.А.: Механизм увеличения параметра решётки тонких плёнок, формируемых методом ионно-стимулированного осаждения
- Базаров В.В., Лядов Н.М., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Янилкин И.В., Гумаров А.И., Файзрахманов И.А., Тагиров Л.Р.: Изменение рельефа поверхности тонких плёнок германия на различных подложках при имплантации ионов Ge+
- Хайбуллин Р.И., Валеев В.Ф., Гумаров А.И., Гумарова И.И., Лядов Н.М., Нуждин В.И., Тагиров Л.Р. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Юсупов Р.В., Янилкин И.В. (КФУ): Особенности ферромагнетизма и спинодальный распад в ионно-синтезированных сплавах  $Pd_{(1-r)}Fe_r$ .
- Гумарова И.И., Гумаров А.И., Тагиров Л.Р., Хайбуллин Р.И.: Расчёты из первых принципов влияния концентрации и локализации примеси железа на проявление ферромагнетизма в бинарном сплаве  $Pd_{(1-r)}Fe_r$
- Баталов Р.И., Новиков Г.А., Баязитов Р.М., Файзрахманов И.А., Нуждин В.И., Валеев В.Ф. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Галкин К.Н. (ИАПУ ДВО РАН, Владивосток), Чистохин И.Б. (ИФП СО РАН, Новосибирск), Ивлев Г.Д., Комаров Ф.Ф. (БГУ, Минск): Формирование фотодиодных Si- и Ge-структур с примесями халькогенов и металлов методами ионной имплантации и импульсных воздействий
- Баталов Р.И., Новиков Г.А., Баязитов Р.М. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Бунтов Е.А., Зацепин А.Ф. (УрФУ, Екатеринбург): Влияние мощного ионного пучка на оптические свойства эпитаксиальных слоёв GaN на подложке сапфира
- Ахметов М.М., Гумаров Г.Г., Петухов В.Ю., Зарипов Р.Б.: Структура радикалов в механоактивированном глюконате кальция
- Гафарова А.Р., Гумаров Г.Г., Бакиров М.М., Волков М.Ю., Зарипов Р.Б., Петухов В.Ю.: Квантово-химические расчёты при исследовании конформации у-облучённого глюконата кальция
- Алексеев А.В., Гумаров Г.Г. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Лис О. (КФУ), Бакиров М.М., Нуждин В.И., Валеев В.Ф. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН): Роль температуры в формировании наведённой магнитной анизотропии при ионно-лучевом синтезе силицидов железа
- Одиванов В.Л., Фаттахов Я.В., Фахрутдинов А.Р.: Новые функции программного обеспечения специализированного медицинского магнитно-резонансного томографа.
- Абдулганиева Д.И (КГМУ), Аникин А.Н., Баязитов А.А. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Мухамадиева В.Н. (КГМУ), Одиванов В.Л., Фаттахов Я.В., Фахрутдинов А.Р., Хабипов Р.Ш. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Шамсутдинова Н.Г. (КГМУ), Шагалов В.А.: Разработка методики раннего выявления ревматоидного артрита (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН, КГМУ)

- 7 декабря 2021
- Бережной А.Д., Калачёв А.А.: Рамановская квантовая память на основе кремний вакансионных центров в алмазных наночастицах
- Турайханов Д.А., Акатьев Д.О., Васильев А.В., Аблаев Ф.М., Калачёв А.А.: Квантовое хеширование на однофотонных состояниях с орбитальным угловым моментом
- Шавельев А.А., Морозов О.А., Аглямов Р.Х., Наумов А.К., Семашко В.В.: Перестраиваемый лазер на кристалле Cr:LiCaAlF<sub>6</sub> для медицинской оптоакустики
- Шахмуратов Р.Н.: Метод генерации импульсов различной формы на основе эффекта Тальбота
- Шкаликов А.В., Шиндяев О.П.: Волоконные оптические устройства на основе суженных волокон
- Шкаликов А.В., Турайханов Д.А., Акатьев Д.О., Латыпов И.З., Калачёв А.А.: Коррекция турбулентности ИК атмосферного канала связи на длинах волн видимого диапазона на основе биморфного зеркала
- Галяутдинов М.Ф., Герасимов К.И., Курбатова Н.В., Сергеев А.С.: Мобильный спектрометр комбинационного рассеяния для измерения геохимических маркеров на нефтяных месторождениях
- Лапаев Д.В., Никифоров В.Г., Лобков В.С., Князев А.А., Галяметдинов Ю.Г.: Самовосстановление яркости люминесценции ионов Eu<sup>3+</sup> в застеклованной плёнке анизометрического β-дикетонатного комплекса европия (III) после её изменения продолжительным УФ-облучением
- Гаврилова Т.П., Хантимеров С.М., Фаттахов Я.В., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Коновалов Д.А., Степанов А.Л.: Создание анода литий-ионного аккумулятора на основе нанопористого германия, сформированного имплантацией ионами серебра
- Степанов А.Л., Фаттахов Я.В., Хантимеров С.М., Нуждин В.И., Коновалов Д.А., Фаррахов Б.Ф., Рогов А.М., Валеев В.Ф.: Модификация поверхности имплантированного ионами серебра германия некогерентными импульсами света
- Степанов А.Л., Хантимеров С.М., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Рогов А.М., Коновалов Д.А.: Формирование слоёв нанопористого Ge имплантацией ионами Ag+ при различных температурах облучаемых монокристаллических подложек с-Ge
- Коновалов Д.А., Валеев В.Ф., Степанов А.Л.: Цифровое устройство для 4-х зондовых измерений
- Степанов А.Л., Файзрахманов И.А.: Оптические свойства наночастиц Pt в SiO<sub>2</sub>, формируемых методом ионностимулированного осаждения
- Нетте Р. Р. КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН, Техасский А&М Университет, г. Колледж-Стейшен, Техас, США): Biological sensing applications of fluorescent diamonds and phosphors
- Никифоров В.Г., Жарков Д.К., Леонтьев А.В., Шмелёв А.Г., Лобков В.С. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Хеммер Ф.Р. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН, Техасский А&М

- Университет, г. Колледж-Стейшен, Техас, США): Синтез и перенос энергии в апконверсионных наночастицах Yb,Er:YVO<sub>4</sub>
- Khaibullin R.I., Lyadov N.M., Leontyev A.V., Nuzhdin V.I., Shmelev A.G., Sukhanov A.A., Valeev V.F., Zharkov D.К. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Hemmer P.R. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН, Техасский А&М Университет, г. Колледж-Стейшен, Texac, США): SEM, EPR and Up-Conversion Luminescence in rutile TiO2 co-implanted with Er and Yb ions.
- Гимазов И.И., Лядов Н.М., Таланов Ю.И. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Киямов А.Г. (КФУ), Васильев А.Н., Чареев Д.А. (МГУ, Москва): Временной спинодальный распад и его влияние на сверхпроводящие свойства кристаллов FeTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>
- Гимазов И.И., Зарипов Р.Б., Таланов Ю.И., Тейтельбаум Г.Б., Перваков К.С. (ФИАН, Москва): Особенности магнитной структуры кристалла EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> при низких температурах
- Сахин В.О., Куковицкий Е.Ф., Таланов Ю.И., Тейтельбаум Г.Б.: Транспортные свойства топологических изоляторов  $Bi_{1.08}Sn_{0.02}Sb_{0.9}Te_2S$  по данным ESR и удельного сопротивления.
- Горюнов Ю.В.: Анизотропия парамагнитной восприимчивости 3-D дираковского полуметалла Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>, легированного хромом.
- Гарипов Р.Р., Львов С.Г., Хантимеров С.М., Сулейманов Н.М.: Электрические свойства композиционного материала на основе углеродных нанотрубок и эпоксидной смолы, отверждённого в электрическом поле
- Шустов В.А., Сулейманов Н.М., Хантимеров С.М. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Киржек К. (Университет Науки и Технологии, Вроцлав, Польша),, Гарипов Р.Р., Фатыхов Р.Р. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Матухин В.Л. (КГЭУ): Рентгеноструктурный анализ литированных и делитированных углеродных плёнок (нанотрубок), нанесённых на никелевую подложку. Использование скользящей геометрии и геометрии Брегга-Брентана.
- Леонтьев А.В., Чибирев А.А., Гарифьянов Н.Н., Мамин Р.Ф.: Отрицательная фотопроводимость гетероструктуры Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>/LaMnO<sub>3</sub>
- Вавилова Е.Л.: Влияние дефектов на двумерные фрустрированные магнетики со структурой типа пчелиных сот на примере соединения Li<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>SbO<sub>6</sub>
- Гумарова И.И., Мамин Р.Ф.: Исследование гетероструктур, содержащих сегнетоэлектрики, с помощью расчётов из первых принципов.
- Шапошникова Т.С., Мамин Р.Ф.: Электрическая поляризация в малых магнитных частицах.
- Файзуллин А.М., Садчиков Ю.В.: Расчётно-экспериментальная оценка усталостной прочности коленчатого вала двигателя.

Устная сессия

Секция физическая

9 февраля 2022 года

- Заседание 1. Председатель д.ф.м.н., проф. Л. Р. Тагиров
- Суханов А.А., Салихов К.М. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Мамедов М.Д., Семёнов А.Ю. (МГУ им. М. В. Ломоносова): Молекулярная модель протекторного влияния трегалозы на перенос электрона в комплексах фотосистемы I, основанная на гипотезе о различной адсорбции трегалозы на белке и принципе Ле Шателье-Брауна
- Шахмуратов Р.Н.: Метод генерации импульсов различной формы на основе эффекта Тальбота
- Тарасов В.Ф., Суханов А.А. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Жариков Е.В., Субботин К.А. (ИОФ РАН), Дудникова В.Б. (МГУ): ЭПР-спектроскопия примесных ионов Yb<sup>3+</sup> в монокристаллах форстерита (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)
- Семашко В.В., Шавельев А.А., Морозов О.А., Аглямов Р.Х., Наумов А.К.: Перестраиваемый лазер на кристалле Cr:LiCaAlF<sub>6</sub> для медицинской оптоакустики
- Заседание 2. Председатель д.ф.м.н., проф. В. Ф. Тарасов
- Бережной А.Д., Калачёв А.А.: Рамановская квантовая память на основе кремний-вакансионных центров в алмазных наночастицах.
- Турайханов Д.А., Акатьев Д.О., Васильев А.В., Аблаев Ф.М., Калачёв А.А.: Квантовое хеширование на однофотонных состояниях с орбитальным угловым моментом
- Нургазизов Н.И., Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Чукланов А.П., Шур В.Я., Ахматханов А.Р.: Влияние температуры подложки из монокристаллического ниобата лития на поле переключения планарных CoNi микрочастиц
- Гарипов Р.Р., Львов С.Г., Хантимеров С.М., Сулейманов Н.М.: Электрические свойства композиционного материала на основе углеродных нанотрубок и эпоксидной смолы, отверждённого в электрическом поле
- Заседание 3. Председатель д.ф.м.н., проф. Г. Б. Тейтельбаум
- Хайбуллин Р.И., Валеев В.Ф., Гумаров А.И., Гумарова И.И., Лядов Н.М., Нуждин В.И., Тагиров Л.Р. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Юсупов Р.В., Янилкин И.В. (КФУ): Особенности ферромагнетизма и спинодальный распад в ионно-синтезированных сплавах Pd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>
- Баталов Р.И., Новиков Г.А., Баязитов Р.М., Файзрахманов И.А., Нуждин В.И., Валеев В.Ф. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Галкин К.Н. (ИАПУ ДВО РАН), Чистохин И.Б. (ИФП СО РАН), Ивлев Г.Д., Комаров Ф.Ф. (БГУ,

- Минск): Формирование фотодиодных Si- и Ge-структур с примесями халькогенов и металлов методами ионной имплантации и импульсных воздействий
- Степанов А.Л., Гаврилова Т.П., Хантимеров С.М., Фаттахов Я.В., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Коновалов Д.А. Создание анода литий-ионного аккумулятора на основе нанопористого германия, сформированного имплантацией ионами серебра
- Мамин Р.Ф., Леонтьев А.В., Чибирев А.А., Гарифьянов Н.Н.: Отрицательная фотопроводимость гетероструктуры  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/LaMnO_3$
- Вавилова Е.Л.: Влияние дефектов на двумерные фрустрированные магнетики со структурой типа пчелиных сот на примере соединения Li<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>SbO<sub>6</sub>

# Участие в конференциях\*

## Международные конференции

Международный симпозиум "Нанофизика и наноэлектроника", 9–12 марта 2021 г., Нижний Новгород, Россия Бизяев Д.А., Нургазизов Н.И., Бухараев А.А., Чукланов А.П., Шур В.Я., Ахматханов А.Р.: Влияние температуры подложки из монокристаллического ниобата лития на поле переключения планарных CoNi микрочастиц (стенд.)

- Бухараев А.А., Бизяев Д.А., Нургазизов Н.И., Чукланов А.П., Чирков В.В., Шур В.Я., Ахматханов А.Р.: Термически индуцированный магнитоупругий эффект в квадратных планарных микрочастицах CoNi на поверхности ниобата лития (устн.)
- Нургазизов Н.И., Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Чукланов А.П., Чирков В.В., Русских И.В., Садчиков Ю.В.: Магнитно-силовая микроскопия ферромагнитных планарных микрочастиц (устн.)
- Морозова А.С., Зиганшина С.А., Бухараев А.А., Зиганшин М.А.: Наноразмерные структуры на основе диглицина по данным сканирующей зондовой микроскопии (стенд.)

18-th International School-Conference "Magnetic Resonance and its Applications" (Spinus-2021), March 29–April 2, 2021, Saint Petersburg, Russia

- Gafarova A.R., Gumarov G.G., Bakirov M.M., Zaripov R.B., Petukhov V.Yu.: EPR study and DFT-assisted identification of radicals in γ-irradiated calcium gluconate (poster)
- Khusnutdinov R.R., Mozzhukhin G.V., Konov A., Rameev B.Z., Ozturk Y.: Two-frequency flat gradiometer for searching explosives hidden under clothing modeling and experiment (oral)

Mozzhukhin G.V., Kupriyanova G.S., S. Mamadazizov, M. Vafadar, Rameev B.Z.: Quadrupole coupling constants in compounds with aminogroups in liquids (oral)

Quantum Optics and Information Meeting 5 (KOBIT-5), Bilkent University, April 22–23, 2021, Ankara, Turkey

Vafadar Yengejeh M., Yorulmaz S.Ç., Yıldız F., Rameev B.: Modeling study of the hybrid microwave-magnon system for quantum frequency conversion and microwave applications (oral)

50-я Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, 25–27 мая 2021 г., Москва, Россия

- Антонова Л.Х., Андреев С.Н., Троицкий А.В., Баязитов Р.М., Баталов Р.И.: Изменение свойств ВТСП лент 2-го поколения при импульсном ионном воздействии (стенд.)
- Баталов Р.И., Баязитов Р.М., Новиков Г.А., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Ивлев Г.Д., Комаров Ф.Ф., Галкин К.Н.: Оптические и фотоэлектрические свойства кремния, имплантированного примесями халькогенов и металлов (устн.)
- Гумаров А.И., Янилкин И.В., Юсупов Р.В., Столяров В.С., Валеев В.Ф., Тагиров Л.Р., Хайбуллин Р.И.: Влияние имплантации ионов железа на магнитные свойства эпитаксиальных плёнок палладия (устн.)

II Международная конференция "Физика конденсированных состояний", посвящённая 90-летию со дня рождения академика Ю. А. Осипьяна (1931—2008), 31 мая— 4 июня 2021 года, Черноголовка

- Камашев А.А., Леонтьев А.В., Гарифуллин И.А., Мамин Р.Ф.: Возможность управления спиновым клапаном электрическим полем (устн.)
- Леонтьев А.В., Камашев А.А., Павлов Д.П., Мухортов В.М., Мамин Р.Ф., Эффект фотосопротивления в гетероструктурах  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/LaMnO_3$  (стенд.)
- Мамин Р.Ф.: Исследования свойств интерфейсов гетероструктур сегнетоэлектрик/диэлектрик. (устн.)

<sup>\*</sup> Список сотрудников, принимавших участие в конференции "MDMR2021", приведён в программе конференции, в разделе "Конференции, организованные КФТИ и при участии КФТИ".

- Павлов Д.П., Чибирев А.О., Камашев А.А., Мухортов В.М., Гарифьянов Н.Н., Мамин Р.Ф.: Влияние магнитного поля на интерфейсы гетероструктур сегнетоэлектрик/ диэлектрик (постер)
- Шапошникова Т.С., Мамин Р.Ф.: Электрическая поляризация в малых магнитных частицах (стенд.)
- The XVII International Forum-Contest of Students and Young Researchers "Topical Issues of Rational Use of Natural Resources", May 31–June 6, 2021, Saint-Petersburg, Russia Mukhametshin A.V., Lopatin O.N., Khaibullin R.I.: Optical spectra and crystal chemical features of quartz implanted with iron, cobalt and vanadium ions (oral)
- eSSENCE-EMMC e-Meeting on "Multiscale Modelling of Materials and Molecules Physics-Based and Data-Driven", June 7–8, 2021, Uppsala, Sweden
- Gumarova I.I.: Ab initio investigation of impurity ferromagnetism in the  $Pd_{1-x}Fe_x$  alloys: Concentration and position sependences (oral)
- Advances in Magnetics 2020–21, June 13–16, 2021, Moena, Italy
- Shestakov A.V., Cherosov M.A., Ibragimova M.I., Eremina R.M.: Features in the field dependence of the Hall constant Mn<sub>0.135</sub>Hg<sub>0.865</sub>Te (poster)
- Jubilaumskongress "Phytotherapie 2021, Leib und Magen Arzneipflanzen in der Gastroenterologie. 50 Jahre Gesellschaft für Phytotherapie", Juni 24–25, 2021, Bonn, Germany
- Shcherbakova A., Boldbaatar D., Koschkin D., Stromstedt A.A., Gorannson U., Gnezdilov O., Turanov A., Ulrich-Merzenich G., Koptina A.: Antimikrobielle und antioxidative Aktivitat der Extrakte von Evernia prunasti (L.) Ach. und ihrer isolierten Inhaltsstoffe (poster)
- XXIV Международная конференция "Новое в магнетизме и магнитных материалах" (НМММ-2021), 1–8 июля 2021 г., Москва
- Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Нургазизов Н.И., Чирков В.В., Чукланов А.П., Ахматханов А.Р., Шур В.Я.: Исследование термоиндуцированной одноосной анизотропии методами МСМ и МОКЕ в ферромагнитных микрочастицах на ниобате лития (устн.)
- Гумаров А.И., Тагиров Л.Р., Хайбуллин Р.И., Юсупов Р.В., Янилкин И.В.: Особенности ферромагнетизма в эпитаксиальных плёнках палладия с имплантированной примесью железа (устн.)
- Загорский Д.Л., Долуденко И.М., Панина Л.В., Мельникова П.Д., Жигалина О.М., Черкасов Д.А., Хайбуллин Р.И., Чигарев С.Г., Вилков Е.А., Хмеленин Д.Н.: Слоевые нанопроволоки, полученные методом матричного синтеза: структура и магнитные свойства (устн.)
- Нургазизов Н.И., Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Чукланов А.П., Шур В.Я., Ахматханов А.Р.: Изменение доменной структуры планарной CoNi частицы, обусловленное

- магнитоупругим эффектом при анизотропном термическом расширении подложки (устн.)
- 8-th International Conference on Materials Science and Nanotechnology for Next Generation (MSNG2021), July 14–16, 2021, Elazig, Turkey
- Karataş O., Kazan S., Khaibullin R., Rameev B.Z.: Simulation of FMR spectra of single crystal TiO<sub>2</sub> plate implanted by Co (oral)
- The 4th International Conference on Material Strength and Applied Mechanics, August 16–19, 2021 Online Microsoft Teams Meeting China
- Eremina R., Gavrilova T., Moshkina E., Gilmutdinov I., Inosov D.: Structure, magnetic and thermodynamic properties of heterometallic ludwigites: Cu<sub>2</sub>GaBO<sub>5</sub> and Cu<sub>2</sub>AlBO<sub>5</sub> (poster)
- The 4th International Baltic Conference on Magnetism, August 29–Septeber 2, 2021, Svetlogorsk, Russia
- Shestakov A., Fazlizhanov I., Ibragimova M., Eremina R.: ESR studies of the magnetic properties Mn<sub>0.325</sub>Hg<sub>0.675</sub>Te (poster)
- Zagorskiy D., Doludenko I., Zhigalina O., Cherkasov D., Chigarev S., Vilkov E., Panina L., Melnikova P., Khaibullin R.: Structure and magnetic properties of layered nanowires made of 3d metals (oral)
- Trends in MAGnetism, September 6–10, 2021, Cefal, Palermo, Italy
- Shestakov A.V., Yatsyk I.V., Ibragimova M.I., Eremina R.M.: Temperature features of magnetic resonance of Mn<sub>0.13</sub>Hg<sub>0.87</sub>Te (poster)
- 14-я Международная конференция "Взаимодействие излучений с твёрдым телом", 21—24 сентября 2021, Минск, Беларусь
- Гаврилова Т.П., Ханитимеров С.М., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Рогов А.М., Степанов А.Л.: Создание слоёв нанопористого германия различной морфологии методом ионной имплантации для анодов литий-ионных аккумуляторов (устн.)
- Головчук В.И., Бумай Ю.А., Лукашевич М.Г., Лядов Н.М., Файзрахманов И.А., Хайбуллин Р.И.: Электрические и гальваномагнитные характеристики нанокристаллических плёнок железа с перпендикулярной магнитной анизотропией, сформированных методом ионностимулированного осаждения (устн.)
- Павликов А.В., Шарафутдинова А.М., Рогов А.М., Степанов А.Л.: Определение доли кристаллической фазы слоёв германия, имплантированных ионами серебра и меди (устн.)
- Степанов А.Л., Фаттахов Я.В., Ханитимеров С.М., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Коновалов Д.А., Фаррахов Б.Ф., Рогов А.М.: Отжиг слоёв нанопористого германия некогерентным импульсом света (устн.)

Сорока А.С., Бумай Ю.А., Головчук В.И., Лукашевич М.Г., Оджаев В.Б., Хайбуллин Р.И.: Модификация оптических характеристик плёнок полиимида имплантацией высокой дозой ионов марганца (стенд.)

XXVII Международная научная конференция "Оптика и спектроскопия конденсированных сред", 27 сентября-1 октября 2021 г., Краснодар, Россия (on-line режим)

Тарасов В.Ф.: Спиновая релаксация примесных ионов иттербия в синтетическом форстерите (устн.)

Шакуров Г.С.: Широкополосная ЭПР-спектроскопия ионов  $Tb^{3+}$  в монокристаллах  $YAlO_3$  (устн.)

International Conference "Functional Materials" ICFM-2021, October 4-8, 2021, Alushta, Russia

Gilimyanova A.R., Doludenko I.M., Zagorskiy D., Menushenkov V.P., Bizyaev D.A., Khaibullin R.: Co/Cu Nanowires and the effect of Co layer thickness on magnetic properties (poster)

Zagorskiy D., Doludenko I., Cherkasov D., Zhigalina O., Khaibullin R.: Nanowires of various types: production, study of the structure and magnetic properties, possible applications (oral)

Четвёртая международная научная конференция "Физика – наукам о жизни", 11–14 октября 2021 г., Санкт-Петербург, Россия

Гайнутдинов Х.Л., Яфарова Г.Г., Андрианов В.В., Токальчик Ю.П., Замаро А.С., Базан Л.В., Богодвид Т.Х., Июдин В.С., Кульчицкий В.А.: Применение метода ЭПР спектроскопии для исследования динамики содержания NO и меди в гиппокампе, лобных долях и сердце крыс после церебральной ишемии и моделировании травмы головного мозга (стенд.)

7th International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM2021), October 21–27, 2021, Milas-Bodrum, Turkey

Karatas O., Ozkal B., Kazan S., Khaibullin R., Arda L., Rameev B.: Modelling of Highly Anisotropic FMR Spectra of Single Crystal TiO, Plates Implanted by Co (poster)

Özkal B., Karataş Ö., Yıldız K., Kazan S., Arda L., Rameev B.: Growth and characterization of TiO<sub>2</sub> thin films for memristive devices (poster)

Raganyan G., Vasilchikova T., Gafurov D., Vavilova E., Koo H.-J., Whangbo M.-H., Susloparova A., Kurbakov A., Zvereva E.: Hidden magnetic order in triangular-lattice magnet Li<sub>2</sub>MnTeO<sub>6</sub> (poster)

Vafadar Yengejeh M., A. Onel, B. Rameev. Yttrium Iron Garnet-based Cavity Optomagnonics for Quantum Information Technologies (poster)

XII Международный симпозиум по фотонному эхо и когерентной спектроскопии (ФЭКС-2021) памяти профессора В. В. Самарцева, 25-30 октября 2021 г., Казань, Россия Шкаликов А.В., Шиндяев О.П.: Волоконные-оптические устройства на основе суженных волокон (стенд.)

TIM 20-21 Physics Conference, November 11-13, 2021, Timisoara, Romania

Popov D.V., Gavrilova T.P., Yatsyk I.V., Cherosov M.A., Moshkina E.M., Shustov V.A., Eremina R.M.: Magnetic properties of Mn<sub>1.5</sub>Co<sub>1.5</sub>BO<sub>5</sub> ludwigite (poster)

PhotonIcs & Electromagnetics Research Symposium (formerly Progress in Electromagnetics Research Symposium), PIERS-2021, November 21-25, 2021, Hangzhou, China Mozzhukhin G., Çolak B., Mamadazizov S., Mershiev I., Kupriyanova G.S., Rameev B.: Sensing System for 14N NQR Remote Detection of Explosive (poster)

IV Международная конференция "Фотоника и квантовые технологии", проводимая при поддержке Мегагранта Минобрнауки России "Световодные системы для квантовых технологий", 19-21 декабря 2021, Казань, Россия Шахмуратов Р.Н.: Метод генерации световых импульсов различной формы на основе эффекта Тальбота (приглашённый)

#### Российские конференции

2-я конференция "Физика Конденсированных Состояний", посвящённая 90-летию со дня рождения академика Ю. А. Осипьяна, 31 мая-4 июня 2021 г., Черноголовка, Россия

Бегишев Е.М., Базаров В.В., Вахитов И.Р., Валеев В.Ф., Гумаров А.И., Лядов Н.М., Хайбуллин Р.И.: Магнитные и электрические свойства диоксида титана с имплантированной примесью кобальта (стенд.)

Гумаров А.И., Янилкин И.В., Юсупов Р.В., Столяров В.С., Валеев В.Ф., Тагиров Л.Р., Хайбуллин Р.И.: Микроструктура, магнетизм и спинодальный распад в эпитаксиальных плёнках палладия с имплантированной примесью 3d-элементов (устн.)

Загорский Д.Л., Долуденко И.М., Муслимов А.И., Черкасов Д.А., Жигалина О.М., Хайбуллин Р.И.: Нанопроволоки различных типов: получение, изучение структуры и магнитных свойств, возможное применение (стенд.)

Khaibullin R.I., Zharkov D.K., Zaripov R.B., Leontyev A.V., Lyadov N.M., Nikiforov V.G., Nuzhdin V.I., Shmelev A.G., Alkahtani M.H., Hemmer P.R.: Effects of Ge ion implantation into diamond: Photoluminescence, Phosphorescence and EPR (устн.)

Семинар "Нанооптика, фотоника и когерентная спектроскопия. Яльчик-2021", 1-4 июля 2021 г., пансионат "Яльчик", Марий Эл, Россия

Шиндяев О.П., Шкаликов А.В.: Волоконные-оптические устройства (разветвители, делители, сумматоры и массивы взаимодействующих волноводов) на основе суженных волокон (устн.)

Турайханов Д.А., Шкаликов А.В.: Коррекция турбулентности ИК атмосферного канала связи на длинах волн видимого диапазона на основе биморфного зеркала (устн.)

Самарцев В.В., Митрофанова Т.Г., Хасанов О.Х.: Запертое экситонное эхо в ансамбле полупроводниковых квантовых точек (стенд.)

Вторая конференция "Сильно коррелированные двумерные системы", 5-8 июля 2021 г. Казань, Россия

Гумарова И.И., Мамин Р.Ф., Таюрский Д.А.: Ab initio исследование электронных свойств гетероинтерфейса BaTiO<sub>3</sub>/LaMnO<sub>3</sub> (устн.)

Мамин Р.Ф.: Исследование проводимости и фотопроводимости интерфейсов сегнетоэлектрик/диэлектрик (устн.)

XXII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС-ХХІІ), 25–28 августа 2021 года, Екатеринбург, Россия

Зиннатуллин А.Л., Хайбуллин Р.И., Вагизов Ф.Г.: Гаммарезонансные исследования сегнетоэлектрика LiNbO<sub>3</sub>, имплантированного ионами железа (стенд.)

Гумарова И.И., Таюрский Д.А., Мамин Р.Ф.: Abinitio исследование структурных, электронных и магнитных свойств гетероструктурна основе сегнетоэлектрика и антиферромагнетика (стенд.)

Камашев А.А., Леонтьев А.В., Гарифуллин И.А., Мамин Р.Ф.: О возможности контроля тока сверхпроводящего спинового клапана на сегнетоэлектрической подложке электрическим полем (устн.)

Мамин Р.Ф.: Исследование проводимости гетероструктур LaMnO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> (приглашённый)

Павлов Д.П., Гарифьянов Н.Н., Банников М.И., Мухортов В.М., Мамин Р.Ф.: Влияние магнитного поля на сопротивление интерфейса гетероструктуры Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>/ LaMnO<sub>3</sub> (стенд.)

Чибирев А.О., Камашев А.А., Леонтьев А.В., Мухортов В.М., Мамин Р.Ф.: Фотосопротивление гетероструктур Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>/LaMnO<sub>3</sub> (стенд.)

Шапошникова Т.С., Гумарова И.И., Павлов Д.П., Мамин Р.Ф.: Исследование магнитных свойств гетероструктуры LaMnO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> (стенд.)

Шапошникова Т.С., Мамин Р.Ф.: О возможности существования магнетоэлектрического эффекта в малых магнитных частицах (устн.)

Шапошникова Т.С., Мигачёв С.А., Чибирев А.О., Мамин Р.Ф.: Время задержки фазового перехода в полярную фазу в релаксорах: влияние частоты (стенд.)

Объединённая конференция "Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике", 13-17 сентября 2021 г., Москва, Россия

Морозова А.С., Зиганшина С.А., Зиганшин М.А., Бухараев А.А.: Наноразмерные структуры на основе триглицина, сформированные из тонкой плёнки на кремниевых подложках под действием органических соединений (стенд.)

Российская конференция и Школа молодых учёных по актуальным проблемам полупроводниковой фотоэлектроники "Фотоника-2021", 4-8 октября 2021, Новосибирск, Россия

Баталов Р.И., Баязитов Р.М., Новиков Г.А., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Галкин К.Н., Чистохин И.Б., Ивлев Г.Д., Комаров Ф.Ф.: Формирование фотодиодных n+/p-Si структур с примесями халькогенов и металлов методами ионной имплантации и импульсных воздействий (стенд.)

XIII Школа-конференция молодых учёных КоМУ-2021, 18-22 октября 2021 г, Ижевск, Россия

Шайдуллина А.Ф., Волков М.Ю., Савостина Л.И., Туранов А.Н.: Фотоизомеризация 1,2-ди(4-пиридил)этилена в растворах (стенд.)

# Гости института

- Боуман Майкл, доктор, проф., Университет Алабамы, Тускалуза, США (участие в международной конференции)
- Блюмих Бернхард, доктор, проф., Рейнско-Вестфальский технический университет Ахена, Германия (участие в международной конференции)
- Мамадазизов Султоназар Шодиевич, к.ф.-м.н., Университет Центральной Азии, Хорог, Таджикистан (участие в международной конференции)
- Нойгебауер Петр, доктор, проф., Технологический Институт Центральной Европы, Брно, Чехия (участие в международной конференции)

- Окумус Эзра, аспирант Технического университета Гебзе, Турция (совместные исследования)
- Агеева Александра Андреевна, м.н.с., Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского, Новосибирск (участие в международной конференции)
- Азамат Дмитрий Владимирович, к.ф.-м.н., ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург (участие в международной конференции)
- Алимов Дмитрий, Международный Томографический Центр СО РАН, Новосибирск (участие в международной конференции)

- Анастасов Владимир, Промэнерголаб, Москва, Россия (участие в международной конференции)
- Асанбаева Наргиз Байузаковна, Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск (участие в международной конференции)
- Бакулина Ольга Денисовна, стажёр, Международный Томографический Центр СО РАН, Новосибирск (участие в международной конференции)
- Блохин Дмитрий Сергеевич, к.ф.-м.н., Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань (участие в международной конференции)
- Бородин Кирилл Иванович, аспирант, Институт физики металлов УроРАН, Екатеринбург (совместные исследования)
- Бровко Анастасия Олеговна, лаборант, Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск (участие в международной конференции)
- Волков Виталий Иванович, д.ф.-м.н., Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка (участие в международной конференции)
- Гениман Максим, стажёр, Международный Томографический Центр СО РАН, Новосибирск (участие в международной конференции)
- Гермов Александр Юрьевич, к.ф.-м.н., Институт физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург (участие в международной конференции)
- Глазков Василий Николаевич, к.ф.-м.н., Институт физических проблем имени П. Л. Капицы РАН, Москва (участие в международной конференции)
- Готовко Софья Клементовна, стажёр, Москва, Институт физических проблем имени П. Л. Капицы РАН, Москва (участие в международной конференции)
- Гумаров Амир, к.ф.-м.н., Казанский (Приволжский) федеральный университет (участие в международной конференции)
- Демишев Сергей Васильевич, д.ф.-м.н., Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва
- Зиннатуллин Алмаз Линарович, аспирант, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань (участие в международной конференции)
- Зубанова Екатерина Михайловна, к.х.н., МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва (участие в международной конференции)
- Кудрявых Никита Андреевич, стажёр, Международный Томографический Центр СО РАН, Новосибирск, Россия (участие в международной конференции)
- Куприянова Галина Сергеевна, сотрудник, Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, Калининград (участие в международной конференции)
- Лебеденко Ольга Олеговна, аспирант, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург (участие в международной конференции)

- Марьясов Александр Георгиевич, к.ф.-м.н., Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, Новосибирск (участие в международной конференции)
- Минсафина Аделина Ильдаровна, студентка, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань (участие в международной конференции)
- Парфишина Арина Сергеевна, инженер, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань (участие в международной конференции)
- Рыбин Дмитрий Станиславович, с н.с., ФТИ УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск (обсуждение результатов работ)
- Сираев Фаиль Мансурович, инженер, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань (участие в международной конференции)
- Скрынников Николай Русланович, к.ф.-м.н., Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург (участие в международной конференции)
- Смирнов Марк Леонидович, аспирант, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград (участие в международной конференции)
- Солтамов Виктор Андреевич, к.ф.-м.н., Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань (участие в международной конференции)
- Стась Дмитрий Владимирович, к.ф.-м.н., Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского, Новосибирск (участие в международной конференции)
- Тарасова Арина, студентка, МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва (участие в международной конференции)
- Туманов Вадим, ассистент, Казанский (Приволжский) федеральный университет (участие в международной конференции)
- Фархутдинов Тимур, ассистент, Казанский (Приволжский) федеральный университет (участие в международной конференции)
- Харьков Борис Борисович, к.ф.-м.н., Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург (участие в международной конференции)
- Шагинян Василий Робертович, к.ф.-м.н., Петербургский институт ядерной физики, Санкт-Петербург (участие в международной конференции)
- Юсупов Роман Валерьевич, к.ф.-м.н., Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань (участие в международной конференции)
- Якушкин Станислав Сергеевич, к.ф.-м.н., Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, Новосибирск (участие в международной конференции)
- Янкова Татьяна Сергеевна, к.ф.-м.н., МГУ им.
   М. В. Ломоносова, Москва (участие в международной конференции)
- Усеинов Ниязбек Хамзович, к.ф.-м.н., Казанский (Приволжский) федеральный университет (выступление с докладом на Учёном совете)

Заказ

ФИЦПРЕСС 2022