КАЗАНСКИЙ ФИЗИКО-ЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ Е. К. ЗАВОЙСКОГО 2023

ЕЖЕГОДНИК

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

## казанский физико-технический институт

### ИМЕНИ Е. К. ЗАВОЙСКОГО





ФИЦПРЕСС издательство ФИЦ КазНЦ РАН УДК 006.16(471.41)(09)+53(06) ББК 22.3е(2)л+22.3я54(2 Рос.тат) К14

К14 Казанский физико-технический институт имени Е. К. Завойского. Ежегодник. Том 23. – Казань: ФИЦ КазНЦ РАН, 2024. 200 с.

### ISSN 2782-4780

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

Редактор-составитель Т. П. Гаврилова

Редакционная коллегия

Р. И. Баталов, В. К. Воронкова, Г. Г. Гумаров, Р. М. Ерёмина, А. А. Камашев, И. З. Латыпов, Р. Ф. Мамин,

В. Г. Никифоров, Н. И. Нургазизов, И. В. Овчинников, Ю. В. Садчиков, В. В. Семашко, А. Л. Степанов,

Н. М. Сулейманов, 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 – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН в 2023 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.

> УДК 006.16(471.41)(09)+53(06) ББК 22.3е(2)л+22.3я54(2 Рос.тат)

> © КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН, 2024 © Обложка Аксёнов И.А., 2024

Ответственный редактор О. Б. Яндуганова Редакторы С. М. Ахмин, 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 31.05.2024 Формат 60х90/8. Бумага мелованная Гарнитура Times. Печать офсетная Тираж 100 экз.

### Предисловие редактора

Прошедший 2023 год запомнится нам многими событиями.

Мы благополучно преодолели испытания ковидом. Достаточно сказать, что в 2023 году пять молодых людей представили свои кандидатские диссертации. Это вдохновляет и даёт основания быть уверенным в нашем хорошем будущем.

В нашу жизнь прочно вошли новые, заочные, формы общения через интернет. Понятно, что эта форма научного общения имеет свои недостатки по сравнению с очным. Но есть и преимущества. Активное заочное общение открывает большие возможности для кооперации в работе с коллегами в любой точке нашей страны и во всём мире. Уверен, что дальнейшее развитие заочных форм общения повысит эффективность нашей работы.

В нашем институте приоритетным направлением был и остаётся электронный парамагнитный резонанс. Востребованность научных исследований в области ЭПР и разработки новых приложений методов ЭПР будет только возрастать в связи с тем, что спиновые технологии бурно развиваются и имеют замечательные перспективы. В прошедшем году учёные нашего физтеха получили ряд примечательных результатов с применением ЭПР, которые нашли отражение в Ежегоднике.

В нашем институте практически с самого начала присутствовала и оптика. По многим причинам в последние годы квантовая оптика, фотоника, набрала у нас очень хорошие обороты. Что особенно радует, в физтех пришла большая команда молодых талантливых учёных. Вместе с ними сильно расширились наши научные интересы в квантовой оптике.

Мы в физтехе хорошо понимаем, что налогоплательщик ждёт от науки (учёных) новых технологий. И мы работаем. Из результатов этого года я бы хотел выделить достижение лаборатории медицинской физики. Совместно с учёными-аграриями они разработали и реализовали протокол применения (ядерного) магнитно резонансного томографа для ускорения и повышения качества процесса искусственного отбора для создания остро необходимых нашей стране уникальных сортов сахарной свёклы.

Наш институт с самого начала создания и в дальнейшем все годы принимал и продолжает принимать самое активное участие в работе Академии наук Республики Татарстан. Знаменательным событием в жизни института в прошедшем году стало избрание ведущего научного сотрудника нашего института Ленара Рафкатовича Тагирова действительным членом (академиком) АН РТ.

В данном Ежегоднике отражены результаты работы коллектива нашего института. Они показывают, что нами проделана хорошая работа. Но я уверен, что у нас есть ещё ресурсы для повышения эффективности нашей научной работы. Над этим мы тоже работаем. С этой целью был организован методологический семинар. Не всё получилось. Но с сентября 2024 года мы продолжим этот семинар с учётом опыта прошлогодних семинаров.

У Казанского физтеха есть несколько традиций. Среди них особое место занимает Международная премия имени Е. К. Завойского и ежегодная Международная конференция "Современные достижения магнитного резонанса". В 2023 году Международная премия имени Е. К. Завойского была присуждена проф. Елене Григорьевне Багрянской, директору Новосибирского института органической химии Сибирского отделения Российской академии наук. Церемония вручения этой премии является значимым событием в культурной жизни Республики Татарстан и её столицы города Казани. Правительство Республики Татарстан является соучредителем этой международной премии. В 2023 году премию вручил Председатель Государственного совета Татарстана Фарид Хайруллович Мухаметшин. Всё это свидетельствует о признании важности науки обществом и руководством Республики Татарстан.

Традиционно, вручение премии имени Завойского происходит одновременно с ежегодной международной конференцией "Современные достижения магнитного резонанса". В 2023 году традиционная ежегодная конференция по магнитному резонансу стала частью Недели науки города Казани. Параллельно прошла Международная конференция "Спиновая физика, спиновая химия и спиновая технология". Эта конференция также зародилась в Казани. Затем она была организована в Санкт-Петербурге и Новосибирске. Следующую конференцию по этой актуальной теме планируется провести в Москве.

Неделя науки города Казани прошла весьма успешно. Ряд известных в мире учёных из-за рубежа приняли заочное участие в её работе.

Наш Ежегодник – это летопись института. Это ответственная работа. Подготовить выпуск Ежегодника – это и очень большая работа. И эту работу, как всегда, весьма квалифицированно выполнили С. М. Ахмин, Т. П. Гаврилова, С. Г. Львов, Л. В. Мосина, О. Б. Яндуганова. Всем, кто принял участие в подготовке Ежегодника, большое спасибо.

К. М. Салихов

### Слово руководителя

### Дорогие коллеги!

Подводя итоги прошедшего 2023 года, можно с уверенностью сказать, что для физтеха он стал ещё одним годом эффективной и плодотворной работы. Мы успешно выполнили государственное задание и получили ряд новых грантов, доведя внебюджетное финансирование на уровень, близкий к бюджетному. Очередной выпуск Ежегодника КФТИ даёт полное представление о достигнутых научных результатах и наиболее важных событиях, произошедших в жизни института за прошедший год.

С 25 по 30 сентября 2023 года мы провели замечательное научное мероприятие – Неделю науки города Казани "Каzan Science Week", которое включало в себя церемонию вручения Международной премии имени Е. К. Завойского, международную конференцию Современное развитие магнитного резонанса (Modern Development of Magnetic Resonance 2023), международную конференцию "Спиновая физика, спиновая химия и спиновая технология" (Spin Physics, Spin Chemistry and Spin Technology 2023), проводимую один раз в четыре года. Научные мероприятия в рамках Недели науки города Казани были организованы и проведены на самом высоком уровне, что отметили все участники, и способствовали постановке, обсуждению и решению актуальных научных проблем в различных областях спинтроники и квантовой электроники, магнитных явлений в физике, химии, биологии и медицине.

Значимым событием для нашего института стал визит Президента Академии наук Республики Татарстан Рифката Нургалиевича Минниханова. В ходе этого визита Рифкат Нургалиевич посетил ряд лабораторий нашего института. Гости смогли увидеть высокий уровень проводимых в КФТИ исследований и обсудили перспективы дальнейшего развития и сотрудничества.

Следует отметить, что сотрудники нашего института активно участвуют в популяризации физтеха и науки в целом. Неоднократно к нам в институт приходили экскурсии (школьники, студенты, их родители) для ознакомления с наукой, возможной профориентации и выбора специальности, направлений исследований. На мой взгляд, подобное взаимодействие со школами, вузами является очень важным для развития физтеха, поскольку расширяет возможности привлечения к нам молодых специалистов. Надеюсь, что эта непростая работа принесёт свои плоды в ближайшем будущем.

Если говорить о планах на будущее, хотелось бы пожелать всем нам достичь такого уровня научных работ, чтобы получаемые результаты гарантировали физтеху лидирующие позиции в любых рейтингах и ещё больший авторитет и узнаваемость в мире.

С. М. Хантимеров

### Содержание

### Структура института

10 Структура института

### Важнейшие события года

- 13 Неделя науки города Казани "Kazan Science Week"
- 18 Визит Президента Академии наук Республики Татарстан Р. Н. Минниханова в Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского
- 21 Избрание новых членов АН РТ

### Важнейшие результаты года

22 Важнейшие результаты исследований 2023 года

### Научные сообщения

25	Магнитоэлектрическое возбуждение резонансных переходов между
	электронно-ядерными спиновыми уровнями примесного иона $EI-107$
	$B \oplus Tanacoe H K Conceance A A Curavoe IO II Bacanuce$
30	Зависимость времени фазовой релаксации эндофуллерена Sc <sub>2</sub> @
	С <sub>80</sub> (CH <sub>2</sub> Ph) от проекции полного спинового момента ядер скандия
	Р. Б. Зарипов, Ю. Е. Кандрашкин
33	Использование монокристаллических подложек для создания
	магнитоупругого эффекта в планарных микрочастицах,
	сформированных на их поверхности
	Н. И. Нургазизов, Д. А. Бизяев, А. А. Бухараев, А. П. Чукланов
39	Новые димерный центр в ионном кристалле BaF <sub>2</sub> :Си
	Р. Б. Зарипов, В. А. Уланов
42	Импульсы градиента магнитного поля как инструмент управления
	когерентностью для реализации квантовой памяти
	Р. Б. Зарипов, И. Т. Хайрутдинов
47	Сходства и различия во влиянии диполь-дипольного и обменного
	взаимодействий на форму спектра ЭПР разбавленных растворов
	парамагнитных частиц
	К. М. Салихов
54	ЭПР-исследование содержания оксида азота и меди в лобных долях
	и гиппокампе крыс после моделирования ишемического инсульта
	головного мозга
	В. В. Андрианов, Л. В. Базан, Х. Л. Гайнутдинов

58	Антисайт-дефекты и тригональный центр гольмия в кристалле Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Ho <sup>3+</sup> Г. С. Шакуров, Н. М. Лядов, Г. Р. Асатрян, А. Г. Петросян,
	К. Л. Ованесян
62	Термоэлектрические свойства Ba <sub>v</sub> Sr <sub>2v</sub> FeCoO <sub>6</sub>
	Д. В. Мамедов, И. И. Фазлижанов, А. С. Макарченко, Р. М. Еремина
66	Генерация последовательности импульсов с помощью частотной
	фильтрации фазово-модулированного излучения непрерывного лазера
	Р. Н. Шахмуратов
69	Проявление памяти и бабочка в фотонном эхо на ионах эрбия
	в LuLiF <sub>4</sub> и YLiF <sub>4</sub>
	А. М. Шегеда, С. Л. Кораблева, О. А. Морозов, В. Н. Лисин,
	Н. К. Соловаров, В. Ф. Тарасов
74	Создание и характеризация люминесцентных зондов для
	биологических задач
	Э. А. Кокурина, Е. О. Митюшкин, А. В. Леонтьев, Д. К. Жарков,
	А. Г. Шмелев, М. Н. Лядов, В. Г. Никифоров
78	Люминесцентные свойства новых хромофоров с трицианофурановым
	электроноакцепторным фрагментом, обладающих высокой оптической
	нелинейностью
	Д. Н. Петров, А. Г. Шмелёв, Л. Н. Исламова, А. А. Калинин,
	М. Ю. Балакина, В. Г. Никифоров
83	Влияние окружения на люминесцентные свойства квантовых точек
	CdSe/ZnS и CdSe/CdS/ZnS
	В. А. Федорова, А. В. Леонтьев, Д. К. Жарков, А. Г. Шмелев,
	Р. Р. Шамилов, Ю. Г. Галяметдинов, В. Г. Никифоров
89	Увеличение рабочего температурного диапазона сверхпроводящего
	спинового клапана
	А. А. Камашев, Н. Н. Гарифьянов, А. А. Валиоов, В. Е. Катаев,
04	И. А. Гарифуллин
94	Особенности магнетосопротивления топологического изолятора
	$\text{DI}_{1.1-x}$ $\text{SII}_x$ $\text{SU}_{0.9}$ $\text{Ie}_2$ $\text{S}$
00	1. 11. Эноерова, В. О. Сахин, Ю. И. Талинов Сорбиновию окнолители и й мехониом уполения мения (Ш) путём
<u>,,</u>	использования 7n0 легированного мелью
	$T \Pi \Gamma_{aenumber} A P \Pi_{aenoea} M R \Pi_{uur} O M \Gamma_{un}$
104	Попучение тонких плёнок кремния на стекле метолом магнетронного
104	получение топких изелок кремния на етекле методом магнетронного
	А П Степанов А М Рогов П А Коновалов
110	Образование слоёв нанопористого Ge различной морфологии при
	имплантации с-Ge ионами Cu <sup>+</sup> . Ад <sup>+</sup> и Bi <sup>+</sup> с энергиями 10–40 кэВ
	Т П Гаврилова, В Ф Валеев, В И Нуждин, А М Рогов.
	Л. А. Коновалов, С. М. Хантимеров, А. Л. Степанов
117	Исследование электрофизических свойств композиционного материала
	на основе эпоксилной смолы ЭЛ-20 и функционализированных
	олностенных углеролных нанотрубок на переменном токе
	Р Р Гаринов, С. Г. Львов, С. М. Хантимеров, Л. А. Коновалов.
	Н. М. Сулейманов
120	Некоторые акустические свойства номинально чистых
	и активированных кристаллов кольквириита
	Е. Б. Желева, В. В. Семашко, А. С. Низамутдинов, А. А. Шавельев,
	О. А. Морозов, В. М. Кяшкин, А. А. Карабутов

125 Abstracts

### Аспиранты и молодые учёные

130	Аспиранты	И	молодые	vчёные
150	reimpumbi		молодые	y ionbio

### Персоналии

131	Михаил Леонидович Фалин. К 80-летию со дня рождения
133	Николай Константинович Соловаров. К 80-летию со дня рождения
	В. Н. Лисин, В. Ф. Тарасов, А. М. Шегеда

### Памяти...

135	Памяти Нияза Рахметъяновича Яфаева
	А. А. Бухараев
136	Памяти Юрия Серафимовича Грезнева
	Ю. И. Таланов
137	Юрий Васильевич Яблоков. К 90-летию со дня рождения
	В. К. Воронкова, Л. В. Мосина

### Научно-организационная деятельность

138	О работе Учёного совета
	Т. П. Гаврилова
141	Семинар памяти Григория Бенционовича Тейтельбаума
	Ю. И. Таланов
143	Как зародилась спиновая химия
	К. М. Салихов
148	Международная премия им. Е. К. Завойского 2023
	Л. В. Мосина
149	Журнал "Applied Magnetic Resonance"
	Л. В. Мосина
151	"EPR newsletter": на пороге 80-летия открытия ЭПР
	Л. В. Мосина,
153	Премия им. М. Л. Блатта
	С. Г. Львов
154	Репортаж с торжественного заседания, посвящённого проводам
	старого и встрече Нового 2024 года
	Д. Е. Железнякова, Т. П. Гаврилова и фотографы из зрительного зала

### СМИ о сотрудниках института

156	"Этой уникальной разработкой мы открываем большую дорогу
	для агропрома"
158	Рушана Ерёмина: "Любовь к физике – это по наследству"
162	Они говорили: "У тебя ничего не получится": есть ли будущее
	у углеродных нанотрубок
166	Экономику поднимет наука
167	Мухаметшин вручил премию Завойского профессору из Новосибирска
167	Залог успешного будущего
168	Пресс-конференция "Итоги Недели науки "Kazan Science Week"
	и её значение для Республики Татарстан"
170	Леньгами не оценить

и её значение для Реси Деньгами не оценить 170

### Цифры и факты

171	2023 год в цифрах
172	Темы государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН, выполняемые
	КФТИ им. Е. К. Завойского
172	Проекты, финансируемые на конкурсной основе
174	Публикации
179	Патенты
180	Защиты, награды
181	Участие сотрудников института в преподавательской деятельности
182	Конференции, организованные КФТИ и при участии КФТИ
101	X7

- Конференции, организованные КФТИ Участие сотрудников в конференциях Гости института 191
- 198



### Дирекция

Руководитель института Хантимеров Сергей Мансурович, к.ф.-м.н.

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

Учёный секретарь Гаврилова Татьяна Павловна, к.ф.-м.н.

Главный бухгалтер Гусева Раиса Рафаиловна

Начальник ПЭО Хабибуллина Валентина Ивановна

### Научный руководитель института

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

### Учёный совет

Калачёв Алексей Алексеевич, д.ф.-м.н., член-корр. РАН председатель Тарасов Валерий Фёдорович, д.ф.-м.н., зам. председателя Гаврилова Татьяна Павловна, к.ф.-м.н., учёный секретарь Бухараев Анастас Ахметович, д.ф.-м.н., член-корр. АН РТ Вавилова Евгения Леонидовна, к.ф.-м.н. Воронкова Виолета Константиновна, д.ф.-м.н. Ерёмина Рушана Михайловна., д.ф.-м.н. Камашев А.А., к.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., член-корр. АН РТ Таланов Юрий Иванович, 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, технический секретарь

### Научные подразделения

### Отдел химической физики

Лаборатория физики и химии поверхности Руководитель: к.ф.-м.н. Нургазизов Нияз Ильгизович

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 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: к.ф.-м.н. Шкаликов Андрей Викторович

Лаборатория квантовой оптики в алмазах Руководитель: к.ф.-м.н. Никифоров Виктор Геннадьевич

Лаборатория квантовой оптики и информационных технологий Руководитель: к.ф.-м.н. Латыпов Ильнур Зиннурович

Лаборатория функциональных материалов и технологий фотоники Руководитель: д.ф.-м.н. Семашко Вадим Владимирович 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: к.ф.-м.н. Гумаров Габдрауф Габдрашитович

Лаборатория интенсивных радиационных воздействий Руководитель: к.ф.-м.н. Баталов Рафаэль Ильясович

Отдел физики перспективных материалов

Лаборатория проблем сверхпроводимости и спинтроники Руководитель: к.ф.-м.н. Камашев Андрей Андреевич

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

Научно-исследовательское подразделение перспективных прикладных исследований

Лаборатория физики углеродных наноструктур и композитных систем Руководитель: Заслуженный деятель науки РТ, д.ф.-м.н. Сулейманов Наиль Муратович

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

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

### Научно-вспомогательные подразделения

Отдел криогенной техники Начальник: Арсланов Ильгиз Альбертович

Научно-техническая библиотека Заведующая: Фалина Гульшат Эльгизовна

Научно-организационный отдел Руководитель: учёный секретарь к.ф.-м.н. Гаврилова Татьяна Павловна

### Прочие подразделения

Административно-управленческий персонал

Приёмная Секретарь директора: Губайдуллина Альфия Закировна

Канцелярия Заведующая: Куркина Нина Георгиевна

Бухгалтерия Главный бухгалтер: Гусева Раиса Рафаиловна

Планово-экономический отдел Руководитель (главный экономист): Хабибуллина Валентина Ивановна

Инженеры по ОТ и ТБ: Мухтасарова Халима Лутфулловна Хисамова Эльмира Рашидовна

Вед. специалист по гос. закупкам: Пушкова Валентина Валерьевна

Отдел кадров Начальник: Мухтасарова Халима Лутфулловна

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

Служба по комплексному обслуживанию и ремонту зданий, сооружений, инж. систем Руководитель: Оладошкин Юрий Владимирович



### Неделя науки города Казани "Kazan Science Week"

С 25 по 30 сентября 2023 года в Казани прошло уникальное научное мероприятие – Неделя науки города Казани "Kazan Science Week", которое включало в себя:

- церемонию вручения Международной премии имени
   Е. К. Завойского, учреждённую в 1991 году и проводимую под патронажем Правительства Республики Татарстан;
- международную конференцию "Современное развитие магнитного резонанса" (Modern Development of Magnetic Resonance 2023), которая проводится уже более двух десятков лет;
- международную конференцию "Спиновая физика, спиновая химия и спиновая технология" (Spin Physics, Spin Chemistry and Spin Technology 2023), проводимую один раз в четыре года.

Организаторами конференции были Казанский физико-технический институт имени Е. К. Завойского – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН (КФТИ), Казанский федеральный университет и Академия наук Республики Татарстан. Сопредседатели конференции – директор ФИЦ КазНЦ РАН, член-корр. РАН Алексей Алексеевич Калачёв и руководитель КФТИ



Почётные участники и гости церемонии открытия Недели науки города Казани (25 сентября 2023 г.). Слева направо: В. В. Хоменко, Ф. Х. Мухаметшин, А. А. Калачёв, Э. Ю. Абдуллазянов, Р. А. Ратникова, К. М. Салихов, С. М. Хантимеров.



Церемония открытия Недели науки. Президиум. Слева направо: В. В. Хоменко, А. А. Калачёв, Ф. Х. Мухаметшин, К. М. Салихов, С. М. Хантимеров.

Сергей Мансурович Хантимеров, академик РАН Кев Минуллинович Салихов. Целью объединения нескольких научных мероприятий в единый формат являлся обмен информацией между учёными международного научного сообщества о достигнутых результатах и тенденциях развития в областях спинтроники и квантовой электроники; оптических квантовых технологий, магнитных явлений в физике, химии и биологии, применения и развития методов магнитного резонанса в химии, биологии, медицине.



Председатель Государственного Совета РТ Ф. Х. Мухаметшин выступает с приветственным словом на церемонии открытия Неделп науки города Казани.

Устные заседания конференций были проведены в смешанном формате, позволяющим участие как очное, так и онлайн. Стендовые сессии были проведены в очном формате.

Обсуждаемые на конференциях темы были чрезвычайно разнообразны и дополняли друг друга.

Тематика конференции "Modern Development of Magnetic Resonance 2023" включала:

- Магнитный резонанс в науке и спиновой технологии
- Магнитный резонанс в химических и биологических системах
- Магнитно-резонансная томография и применения в медицинской физике
- Новые тенденции в магнитном резонансе
- Обработка информации на основе спинов и оптические квантовые технологии
- Магнитный резонанс в низкоразмерных и наносистемах. Молекулярные магниты
- Тематика конференции "Spin Physics, Spin Chemistry and Spin Technology 2023" включала:
  - Спинтроника и квантовая электроника
  - Магнитные явления в физике, химии и биологии
  - Спиновая химия

Неделя науки города Казани привлекла около двухсот участников, включая как крупнейших специалистов, так и молодых учёных, и около двухсот слушателей из числа студентов высших учебных заведений города Казани. Десять иностранных участников, ведущих специалистов из Германии, Швейцарии, Швеции, Китая, Японии, а также известные учёные из более чем двух десятков городов России выступили с докладами. Наибольшие по численности делегации прибыли из Москвы, Санкт-Петербурга,



Новосибирска. Всего было представлено 174 доклада, из них восемь пленарных лекций, 32 приглашённых, 57 устных и 77 стендовых докладов.

Церемония открытия Недели науки города Казани проходила на территории Гостинично-развлекательного комплекса "Казанская Ривьера" под председательством директора ФИЦ КазНЦ РАН Алексея Алексеевича Калачёва. В церемонии приняли участие почётные гости Председатель Государственного Совета РТ Фарид Хайруллович Мухаметшин, вице-президент Академии наук Республики Татарстан Вадим Васильевич Хоменко, первый проректор Почётные гости церемонии открытия Недели науки. Слева направо: Р. А. Ратникова, Д. А. Таюрский, Э. Ю. Абдуллазянов.

Казанского федерального университета Дмитрий Альбертович Таюрский, ректор Казанского государственного энергетического университета Эдвард Юнусович Абдуллазянов, заместитель руководителя фракции "Единая Россия" в Государственном Совете Республики Татарстан Римма Атласовна Ратникова.

Во второй день Недели науки города Казани состоялась церемония вручения Международной премии имени Е. К. Завойского. Кев Минуллинович Салихов, председатель международного комитета по присуждению Международной премии имени Е. К. Завойского, объявил имя лауреата премии 2023 года: профессор, д.ф.-м.н. Елена Григорьевна Багрянская (Новосибирский институт органической химии СО РАН).

Проведение двух конференций "Modern Development of Magnetic Resonance 2023" и "Spin Physics, Spin Chemistry and Spin Technology 2023" в рамках одного большого



Слева направо: А. Р. Ягфарова, Д. В. Ильматова (КФТИ).





Налаживаются научные контакты...

Слева направо: С. А. Никитов, И. И. Гимазов, Ю. И. Таланов, А. А. Калачёв, Л. Р. Тагиров.



мероприятия позволило найти новые точки соприкосновения для смежных тематик, чему в значительной степени способствовал сам формат проведения мероприятия. Пленарные лекции были выбраны таким образом, чтобы быть востребованными участниками обеих конференции, и читались для всех участников одновременно. Помимо доклада лауреата международной премии им. Е. К. Завойского Елены Г. Багрянской "Применение современных методов ЭПР для исследования молекулярных макросистем, содержащих электронные спины" в разные дни конференции были представлены восемь пленарных докладов: Hitoshi Ohta (Kobe University, Japan) "THz ESR applications to the study of Dzyaloshinskii-Moriya interaction in quantum spin systems", Сергей А. Никитов (Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской академии наук, Москва, Россия) "Antiferromagnetic spintronics and magnonics", Daniella Goldfarb (Chemical Physics Weizmann Institute of Science, Israel) "Gd(III)-<sup>19</sup>F distance measurements in solution and in cells by electron-nuclear double resonance", Павел Г. Баранов (Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия) "Magnetic resonance spectroscopy of excited states in semiconductors and based nanostructures", Brian M. Hoffman

(Northwestern University, Evanston, IL, USA) "MR & the intricacies of radical initiation by radical-SAM enzymes", Владимир И. Белотелов (Московский государственный университет, Москва, Россия) "Ultrafast spin dynamics and magnetic phase transitions", Сергей В. Демишев (Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия) "Spin-fluctuation transitions revealed by electron paramagnetic resonance and small-angle neutron scattering", Юрий Г. Кусраев (Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия) "Long-range p-d exchange interaction in a ferromagnet-semiconductor hybrid structure". Четыре из восьми пленарных докладов были сделаны в очном формате, вторая половина докладов была представлена в режиме онлайн. Много ведущих специалистов в области магнитного резонанса, спиновой химии и физики магнитных явлений выступали



Настоящее встречает будущее: С. Н. Перов (слева) и С. А. Никитов (справа), и молодые участники Недели науки города Казани.

Участники церемонии вручения Международной премии им. Е. К. Завойского. Слева направо: Ф. Х. Мухаметшин, Е. Г. Багрянская, К. М. Салихов.

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 можно ожидать, что этот формат наряду с очным участием на долгие годы войдёт в практику проведения конференции. Однако несомненным остаётся тот факт, что очное присутствие, живое общение и возможность продолжать дискуссию в течение всего

периода проведения конференции в большей степени способствует формированию долгосрочных партнёрских отношений и плодотворного научного сотрудничества.

Представленные на Неделе науки города Казани результаты исследований имеют важное теоретическое и практическое значение для решения фундаментальных и прикладных проблем современной спиновой физики, химии и спиновых технологий. Позиции российских учёных в этой области научных исследований и степень их влияния на развитие науки можно оценить как очень высокую.

Был проведён конкурс на лучшие стендовые доклады среди работ молодых участников. Лауреатами в рамках конференции "Modern Development of Magnetic Resonance 2023" были выбраны Екатерина И. Ковычева (Пермский



государственный университет) и Георгий А. Сименидо (Московский государственный университет). Лауреатом в рамках конференции "Spin Physics, Spin Chemistry and Spin Technology 2023" была выбрана Анеля Х. Кадикова (Казанский федеральный университет).

Неделя науки города Казани "Каzan Science Week" соответствовала целям и задачам десятилетия науки и технологий Российской Федерации, в частности, в рамках мероприятия осуществлялось:

- привлечение молодёжи в сферу науки и технологий путём предоставления дополнительных финансовых и не только привилегий для молодых участников;
- вовлечение исследователей и разработчиков в решение важных задач для страны и общества через тесное взаимодействие с представителями Правительства,



Победители в номинации "Лучший стендовый доклад" для молодых учёных. Слева направо: Е. И. Ковычева (ПГНИУ, Пермь), Г. А. Сименидо (МГУ, Москва) и А. Х. Кадикова (КФУ, Казань).

Министерства образования и науки, Академии наук PT;

 привлечение большого числа слушателей лекций от ведущих учёных, освещение проводимого мероприятия в средствах массовой информации для популяризации российской науки.

Проведение такого представительного мероприятия на достойном уровне было бы невозможно без помощи и поддержки партнёров и спонсоров Недели науки города Казани. Организаторы конференции искренне благодарны Министерству науки и высшего образования РФ, Министерству образования и науки РТ, Российской академия наук, Академии наук РТ, Казанскому федеральному университету, Фонду поддержки социальных программ, Компании "Элемент", Центру технического сопровождения "Наука", Компании Криотрейд Инжиниринг, Федеральному исследовательскому центру "Казанский научный центр Российской академии наук" за поддержку.

Научные мероприятия в рамках Недели науки города Казани способствовали постановке, обсуждению и решению актуальных современных научных проблем в различных областях спинтроники и квантовой электроники, оптических квантовых технологий, магнитных явлений.

### Визит Президента Академии наук Республики Татарстан Р. Н. Минниханова в Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского

Два дня, 9 и 10 октября 2023 года, Президент Академии наук Республики Татарстан Рифкат Нургалиевич Минниханов знакомился с институтами Федерального исследовательского центра "Казанский научный центр Российской академии наук".

Такое внимание недавно избранного Президента АН РТ понятно и похвально. Редкий случай, когда в регионе существуют сразу две академии. В нашей же республике созданы и взаимодействуют Российская академия наук и Академия наук Республики Татарстан.

Визит Президента Академии наук Республики Татарстан проходил в сопровождении вице-президента АН РТ Айрата Лесталевича Абдуллина, заместителя президента АН РТ Рустема Ильдаровича Камалова и Учёного секретаря АН РТ Флёра Фоатовича Гилемшина.

9 октября Рифкат Нургалиевич посетил Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского – обособленное научное подразделение Федерального исследовательского центра "Казанский научный центр Российской академии наук".

Руководитель Института Сергей Мансурович Хантимеров рассказал об истории создания Института, который носит имя учёного, открывшего явление электронного





С. М. Хантимеров рассказывает о КФТИ им. Е. К. Завойского.

Книга "Electron Paramagnetic Resonance: From Fundamental Research to Pioneering Applications and Zavoisky Award" в подарок президенту АН РТ. Слева направо: А. А. Калачёв, Р. Ф. Мамин, К. М. Салихов, С. М. Хантимеров, Р. Н. Минниханов, А. Л. Абдуллин.



О разработках в области квантовых коммуникаций рассказывает руководитель лаборатории квантовой оптики и информационных технологий И. З. Латыпов. Слева направо: А. А. Калачёв, С. М. Хантимеров, Р. Н. Минниханов, И. З. Латыпов.

Об актуальных тенденциях и передовых исследованиях в области электронного парамагнитного резонанса рассказывает руководитель лаборатории спиновой физики и спиновой химии В. К. Воронкова.

О разработках в области создания температурных наносенсоров рассказывает руководитель лаборатории квантовой оптики в алмазах В. Г. Никифоров.

Сотрудники лаборатории проблем сверхпроводимости и спинтроники знакомят президента АН РТ с новыми трендами в области разработок компонентов сверхпроводящей спинтроники. Слева направо: А. А. Калачёв, А. А. Камашев, Р. Н. Минниханов, Н. Н. Гарифьянов.





Слева направо: А. Л. Абдуллин, А. А. Калачёв, К. М. Салихов, Р. Н. Минниханов, С. М. Хантимеров, С. А. Зиганшина, Р. И. Камалов, Ф. Ф. Гилемшин.

парамагнитного резонанса, и об основных направлениях деятельности Института в настоящее время.

В продолжении визита гости посетили ряд лабораторий КФТИ. Знакомство с лабораториями началось с лаборатории квантовой оптики в алмазах, созданной в рамках мегагранта под руководством приглашённого учёного –профессора Техасского A&M университета Филипа Хеммера. В настоящий момент данное подразделение возглавляет к.ф.-м.н. Виктор Геннадьевич Никифоров, который рассказал о долгосрочных перспективах работы.

Долгосрочная цель проекта – разработка новых наноразмерных датчиков, элементов квантовых компьютеров и литографических технологий на основе квантовых оптических свойств центров окраски в алмазе.

О работе молодёжной лаборатории квантовой оптики и информационных технологий рассказал её руководитель к.ф.-м.н. Ильнур Зиннурович Латыпов. Область проводимых здесь исследований: экспериментальная и теоретическая разработка источников многомерных однофотонных состояний для протоколов квантового распределения ключа в открытом пространстве; изучение явления электромагнитно индуцированной прозрачности в примесных кристаллах для реализации протоколов квантовой памяти; исследование протоколов квантового хеширования для реализации на фотонных многомерных квантовых состояниях.

Конечно, в ходе визита Президента АН РТ не осталась без внимания лаборатория спиновой физики и спиновой химии, где активно ведутся теоретические и экспериментальные исследования в области ЭПР. О работе лаборатории рассказала её руководитель д.ф.-м.н. Виолета Константиновна Воронкова.

На этом программа визита Рифката Ниргалиевича Минниханова завершилась. В ходе визита гости смогли увидеть высокий уровень проводимых в КФТИ исследований и несомненные перспективы дальнейшего развития.

### Избрание новых членов АН РТ

23 июня 2023 года состоялись выборы действительных членов (академиков) и членов-корреспондентов Академии наук Республики Татарстан.

Действительным членом (академиком) АН РТ по Отделению физики, энергетики, наук о Земле избран доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории нелинейной оптики КФТИ им. Е. К. Завойского, член Объединённого Учёного совета ФИЦ КазНЦ РАН Тагиров Ленар Рафгатович.

Л. Р. Тагиров является признанным в мире специалистом с широким диапазоном научных интересов в области физики твёрдого тела и магнитных наноструктур, автором более 300 научных работ.

Гордимся нашими выдающимися учёными и желаем им дальнейших научных успехов!



Ленар Рафкатович Тагиров

# важнейшие результаты года

### Важнейшие результаты исследований 2023 года

1.

Гистерезис (проявление памяти) в фотонном эхе на ионах эрбия в  $LuLiF_4$  и  $YLiF_4$ 

Аннотация. В диэлектрических кристаллах  $YLiF_4$  и  $LuLiF_4$  с широким набором концентраций парамагнитной примеси эрбия при температуре 2 К обнаружен гистерезис в зависимости I(H) интенсивности фотонного эха (ФЭ) от магнитного поля. Проявление гистерезиса в виде "бабочки" впервые наблюдается в диэлектрических кристаллах (рис. 1).

Существование памяти – гистерезиса критически связано с ориентацией образцов в магнитном поле. Гистерезис наблюдается, если нет точного выполнения условий:  $C \parallel H$  или  $C \perp H$ , где C – оптическая ось кристалла,



**Рис. 1.** Интенсивность ФЭ в LuLiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> (0.025 ат.%) для импульсов *π*-поляризации. Угол  $\angle(C, H) = -2^{\circ}$ . При повторных измерениях в поле одной полярности (кривые 3, 4, 5) зависимости *I*(*H*) не меняются, а при смене полярности магнитного поля происходит однократное (зеркальное относительно оси *H* = 0) изменение *I*(*H*) (кривые 2 и 6).

H – направление внешнего магнитного поля. В исследованных образцах при температуре 2 К на длительное время (часы) записывается и запоминается предыстория их нахождения в магнитном поле определённой ориентации, величины и полярности. Для стирания и перезаписывания "памяти" о нахождении образцов в магнитном поле необходимо превысить некоторое пороговое значение поля  $H_{end}$  противоположного направления.

Предполагается, что зависимость интенсивности  $\Phi$ Э от направления магнитного поля и его ориентации относительно кристаллографических осей обязана интерференции электрических и магнитных дипольных переходов в условиях существования в образце магнитоэлектрического эффекта.

Полученные результаты позволяют по-новому взглянуть на работу в магнитных полях оптических устройств с кристаллами LuLiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> и YLiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>.

Исследования проводились в рамках выполнения госзадания ФИЦ КазНЦ РАН.

Авторы: Шегеда А.М. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Кораблева С.Л. (КФУ), Морозов О.А. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН, КФУ), Лисин В.Н., Соловаров Н.К., Тарасов В.Ф. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН) Публикация:

– Письма в ЖЭТФ 117, вып. 4, 264–272 (2023)

Приоритетное направление ПФНИ: 1.3.5.4. Развитие методов спектроскопии, люминесценции и прецизионных оптических измерений

2.

Исследование нематики антиферромагнитного состояния в EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> с помощью магнитных и магниторезонансных измерений

Аннотация. С помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса и SQUID-магнитометрии получено прямое свидетельство возникновения магнитных доменов в монокристалле EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> в состоянии анти-



Рис. 1. Угловая зависимость резонансных полей сигналов ЭСР ионов  $Eu^{2+}$ , зарегистрированных при температуре 4.8 К при вращении кристалла  $EuFe_2As_2$  вокруг оси *с*. Поле лежит в плоскости *ab*. Наполовину закрашенные квадраты – экспериментальные величины, сплошные кривые вычислены с использованием выражения (2) с параметрами  $H_0 = 0.33$ Тл и  $H_EH_A = 0.34$  Тл<sup>2</sup>.

ферромагнитного упорядочения. Резонансные спектры ионов европия регистрировались в интервале температур от 4 до 200 К. Используя уравнение для резонансного поля антиферромагнетика, учитывающего влияние обменного поля и поля анизотропии, проведён анализ угловой зависимости спектра при температуре 4.8 К при вращении кристалла вокруг оси с. Анализ данных показал, что EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> является антиферромагнетиком с лёгкой плоскостью анизотропии. Кроме того, в плоскости *ab* обнаружены оси лёгкого намагничивания второго порядка для каждого из двух типов магнитных доменов, связанных со структурным переходом и образованием двойников. Магнитная анизотропия, обусловленная обменным взаимодействием ионов европия с ионами железа, свидетельствует о возникновении нематического магнитного упорядочения в базисной плоскости. Из угловой зависимости резонансных полей получена оценка величины обменного поля и поля анизотропии.

Настоящая работа выполнялась в рамках госзадания ФИЦ КазНЦ РАН. Измерения намагниченности проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИАН в Центре высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов им. В. Л. Гинзбурга Физического института имени П. Н. Лебедева РАН при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-72-20153.

Авторы: Таланов Ю.И. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Гимазов И.И. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Зарипов Р.Б. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Перваков К.С. (ФИАН РАН, Москва), Власенко В.А. (ФИАН РАН, Москва), Пудалов В.М. (ФИАН РАН, Москва), Тейтельбаум Г.Б. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН).

### Публикации:

- Talanov Yu.I., Gimazov I.I., Zaripov R.B., Pervakov K., Vlasenko V., Pudalov V., Teitel'baum G.B.: Features of EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> magnetic structure revealed by ESR // Appl. Magn. Reson. 54, 527 (2023)
- Таланов Ю.И., Гимазов И.И., Зарипов Р.Б., Перваков К.С., Власенко В.А., Пудалов В.М., Тейтельбаум Г.Б.: Исследование нематики антиферромагнитного состояния в EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> с помощью магнитных и магниторезонансных измерений // Письма в ЖЭТФ 117, 464 (2023)

Приоритетные направления ПФНИ: 1.3.2.12. Спектроскопические и резонансные методы исследования конденсированных сред.

3.

Генерация коротких импульсов с помощью фильтрации фазово-модулированного излучения непрерывного лазера

Предложен метод генерации коротких импульсов с высокой частотой повторения. Он основан на периодической модуляции фазы излучения непрерывного лазера и последующей фильтрации через узкополосный частотный фильтр. На выходе из фильтра возникает последовательность коротких импульсов с периодом, равным половине периода модуляции.

Метод может быть применён для мультиплексирования с разделением по времени для уплотнения каналов связи. Преимуществом предлагаемого метода является использование только фазовой модуляции (необязательно строго периодической) и частотного фильтра для генерации и кодирования информации, тогда как в остальных известных методах информация вносится в последовательность регулярных импульсов с помощью амплитудной модуляции.

Автор: Шахмуратов Р.Н.



**Рис. 1.** Изменение фазы излучения  $\varphi(t)$  во времени под действием последовательности прямоугольных импульсов напряжения, которые подаются на электрооптический модулятор (пунктирная линия). Длительности участков роста и падения фазы равны  $\tau = 0.05$  Т. Интенсивность I(t) последовательности импульсов излучения, которые формируется после удаления центральной компоненты спектра фазово-модулированного поля с помощью резонансного поглотителя эффективной толщины D = 15, показана сплошной линией.

Исследования проводились в рамках выполнения госзадания ФИЦ КазНЦ РАН.

### Публикация:

 Shakhmuratov R.N.: Generation of short pulses by filtering phase-modulated CW laser radiation // JETP Letters 117 (3), 189–195 (2023)

Приоритетные направления ПФНИ: 1.3.5. Оптика и лазерная физика 1.3.5.3. Волоконная оптика, оптическая связь, оптическая информатика 1.3.5.7. Развитие методов фотоники для применения в технике и медицине

4.

Магнитная фазовая диаграмма и признаки китаевского поведения в антимонате Na<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>SbO<sub>6</sub> с магнитной реиёткой типа пчелиных сот

На основе ЯМР исследований порошкового образца сотовой системы J = 1/2 Na<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>SbO<sub>6</sub> в широком диапазоне температур и магнитных полей, дополненных измерениями теплоёмкости и магнитной восприимчивости, впервые экспериментально продемонстрирована возможность китаевского поведения в 3d оксидных материалах. Представлена полная фазовая диаграмма Na<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>SbO<sub>6</sub> в широком диапазоне магнитных полей и температур, содержащая область АФМ порядка, фазу насыщения и, при промежуточных между статическими фазами значениях полей, области со щелевым спин-жидкостным поведением.



Исследования проводились в рамках выполнения госзадания ФИЦ КазНЦ РАН.

Авторы: Е. Вавилова (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Т. Васильчикова (МГУ), А. Васильев (МГУ), Д. Михайлова (IFW Дрезден, Германия), В. Налбандян (ЮФУ, Ростов на Дону), С. Стрелсов (ИФМ УрО РАН) Публикация:

- Phys. Rev. B 107, 054411 (2023)

Приоритетное направление ПФНИ: 1.3.2.2. Структурные исследования конденсированных сред, связь структуры и свойств 1.3.2.3. Физика магнитных явлений, магнитные материалы и структуры, спинтроника

### Лучшие доклады, представленные на устной сессии Итоговой научной конференции за 2023 год ФИЦ КазНЦ РАН. Секция физическая

1-е место:

 Тарасов В.Ф., Соловаров Н.К., Суханов А.А. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Заварцев Ю.Д. (Институт общей физики РАН, Москва): Магнито-электрическое возбуждение резонансных переходов в электронной спиновой системе примесных ионов Er-167 в ортосиликате иттрия (Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>).

 Петров А.В., Никитин С.И. (КФУ), Тагиров Л.Р. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Камзин А.С., Юсупов Р.В. (КФУ): Нетепловая фотоиндуцированная редукция коэрцитивного поля в тонких эпитаксиальных пленках L10-фазы FePt и FePt<sub>0.84</sub>Rh<sub>0.16</sub>. 3-е место:

- Суханов А.А., Воронкова В.К. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Zhao J. (Даляньский технологический университет, Китай): Стратегия создания долгоживущих состояний с разделёнными зарядами в компактных донорно-акцепторных диадах
- Зарипов Р.Б., Кандрашкин Ю.Е.: Зависимость времени поперечной релаксации в диметаллофуллерене Sc<sub>2</sub>@ C<sub>80</sub>CH<sub>2</sub>Ph от проекции ядерного спина.

<sup>2-</sup>е место:



## Магнитоэлектрическое возбуждение резонансных переходов между электронно-ядерными спиновыми уровнями примесного иона Er-167 в ортосиликатном иттрии (Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>)

В. Ф. Тарасов, Н. К. Соловаров, А. А. Суханов, Ю. Д. Заварцев\*

Лаборатория радиоспектроскопии диэлектриков, лаборатория спиновой физики и спиновой химии

При исследовании высокоспиновых парамагнитных центров методами стационарной ЭПР-спектроскопии на спектрометрах ЭПР с диэлектрическим резонатором возможно появление на спектрах резонансных линий аномальной формы, соответствующих собственно резонансному поглощению, а не производной поглощения по магнитному полю, как обычно. Мы связываем появление аномальных линий с одновременным возбуждением в спиновой системе магнитных дипольных и электрических квадрупольных переходов. В статье приводятся особенности спектроскопического проявления данного эффекта в ЭПР-спектроскопии на примере примесных ионов эрбия в ортосиликате иттрия Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и обсуждается физическая природа взаимодействий, приводящих к появлению линий аномальной формы.

## Magneto-electric excitation of resonance transitions between electron-nuclear spin levels of impurity Er-167 ion in yttrium orthosilicate ( $Y_2SiO_5$ )

V. F. Tarasov, N. K. Solovarov, A. A. Sukhanov, Yu. D. Zavartsev\*

Laboratory of radiospectroscopy of dielectrics, Laboratory of spin physics and spin chemistry

The anomalous shape of resonance lines can be detected for high-spin paramagnetic centers in continuous-wave EPR spectroscopy on EPR spectrometers with a dielectric resonator. The anomaly lies in the observation of an absorption line when detecting the first derivative of absorption. We associate the appearance of the anomalous lines with the simultaneous excitation of magnetic dipole and electric quadrupole transitions in the high-spin system. The article presents features of the spectroscopic manifestation of this effect in EPR spectroscopy of impurity erbium ions in yttrium orthosilicate  $Y_2SiO_5$  and the nature of the interactions leading to the appearance of lines with the anomalous shape is discussed.

### Введение

Для создания квантовых дальнодействующих систем связи необходимы квантовые повторители и устройства квантовой памяти. Примесные редкоземельные (РЗ) элементы в диэлектрических кристаллах рассматрива-

doi: 10.52670/annuphystech\_2024\_23\_01

ются в качестве перспективной материальной основы для создания таких устройств [1, 2]. Поэтому изучению таких систем удляется большое внимание. Особое внимание привлекают РЗ изотопы с ненулевым ядерным спином, поскольку ядерные спины обладают большим временем сохранения когерентности, а применение комбинированного оптического и микроволнового воздействия на электронно-ядерные спиновые системы позволяет реализовать обратимый перенос когерентности из оптического диапазона на электронно-ядерные

<sup>\*</sup> Институт общей физики РАН, Москва (Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow).

спиновые состояния. Большой интерес представляет изучение спиновой динамики примесных РЗ ионов, взаимодействующих с внешними и внутрикристаллическими магнитными и электрическими полями. В частности, большое внимание привлекают ионы <sup>167</sup>Ег в ортосиликате иттрия ( $Y_2SiO_5$ ) [3–6]. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) представляет уникальные возможности для определения структуры примесных парамагнитных центров в кристаллах и изучения особенностей спиновой динамики их электронно-ядерных уровней.

В данной работе исследованы особенности формы линии стационарных спектров ЭПР примесного иона  $^{167}$ Ег в монокристалле  $Y_2$ SiO<sub>5</sub> (YSO), записанных в стандартной методике с модуляцией магнитного поля на спектрометре ЭПР ELEXSYS E680 с диэлектрическим резонатором. При этом обнаружена аномальная зависимость формы линии резонансных сигналов от уровня микроволновой мощности в резонансных линий аномальной формы, связанная с резонансным возбуждением электрических квадрупольных переходов между электронно-ядерными уровнями ионов  $^{167}$ Ег.

### Свойства образца и условия эксперимента

Монокристаллы YSO имеют моноклинную симметрию I2/а. Кристаллографическая ось *b* является осью симметрии второго порядка. Перпендикулярно этой оси имеется плоскость отражения со смещением на половину элементарной ячейки в направлении оси *a*. В этой установке параметры элементарной ячейки *a* = 1.04 нм, b = 0.67 нм, c = 1.25 нм [7]. В структуре YSO имеются две структурно неэквивалентные позиции иттрия, обозначаемые Y1 и Y2 [7]. Примесные ионы  $Er^{3+}$  могут замещать иттрий в обеих позициях. Наличие плоскости



Рис. 1. Спектры ЭПР ионов  $^{167}$ Ег $^{3+}$  в YSO, записанные на спектрометре ELEXSYS с диэлектрическим резонатором при различной мощности *Р* микроволнового генератора, указанной в правой части спектров. Цифры в левой части спектров показывают относительное увеличение масштаба.

отражения приводит к тому, что для каждой из структурно неэквивалентных позиций имеются две магнитно неэквивалентные позиции. Наш образец YSO был моноизотопно легирован ионами <sup>167</sup>Er<sup>3+</sup> методом Чохральского из расплава, содержащего 0.005 ат. % Er<sup>3+</sup>. Степень обогащения изотопом <sup>167</sup>Er составляла 96.3%. При этом использовался изотопически чистый <sup>28</sup>Si, не обладающий собственным ядерным моментом.

Измерения спектров ЭПР проводились в X-диапазоне на спектрометрах производства фирмы Брукер ELEXSYS E680 с использованием цилиндрического диэлектрического резонатора ER4118MD5-W1 и EMXplus с использованием цилиндрического металлического резонатора, работающего в TE<sub>011</sub> моде. Модуляция магнитного поля производилась на частоте 100 кГц. Исследуемые образцы имели форму параллелепипедов с размерами  $2.5 \times 2.5 \times 2.5$  мм<sup>3</sup> и  $3 \times 3 \times 10$  мм<sup>3</sup> для измерений с диэлектрическим и металлическим резонаторами, соответственно.

### Экспериментальные результаты

Для иона  $Er^{3+}$  с электронной конфигурацией 4f<sup>11</sup> основным состоянием в кристалле YSO является крамерсовый дублет. Ядерный спин изотопа <sup>167</sup>Er I = 7/2. Поэтому в спектрах ЭПР этого изотопа содержатся восемь "разрешённых" резонансных переходов между состояниями с одинаковой величиной *z*-компоненты ядерного спина  $I_z$  ( $\Delta m = 0$ ). Дополнительно, на спектрах могут присутствовать сигналы, соответствующие "запрещённым" переходам с  $\Delta m = \pm 1$  и  $\Delta m = \pm 2$ . На рис. 1 представлены спектры ЭПР иона <sup>167</sup>Er<sup>3+</sup> в YSO, записанные на спектрометре ELEXSYS для иона эрбия в кристаллографической позиции Y1 при ориентации внешнего магнитного поля вдоль кристаллографической оси *b*.

На спектрах присутствуют восемь интенсивных одиночных линий, соответствующих "разрешённым" переходам. На верхнем спектре, записанном при минимальной микроволновой мощности *P* = 3 мкВт, видно, что форма линий всех переходов соответствует нормальной для стационарных спектров ЭПР производной контура линии поглощения. Интенсивность разрешённых переходов несколько уменьшается с увеличением магнитного поля. Между линиями "разрешённых" переходов видны линии, соответствующие "запрещённым" переходам с  $\Delta m$  $= \pm 1$ . Дублетная структура «запрещённых" переходов обязана вкладу электрических квадрупольных взаимодействий [3]. При увеличении микроволновой мощности форма линий на спектрах существенно изменяется, и при максимальной мощности P = 9.4 мВт форма линии "разрешённых" переходов становится аномальной, характерной для собственно величины резонансного поглощении. Анализ формы линии показал, она может быть представлена суммой двух линий: нормальной и аномальной. Примеры такого разложения резонансной линии на две компоненты для одного из "разрешённых" переходов представлены на рис. 2. При этом спектры



Рис. 2. Форма линии "разрешённого" резонансного перехода иона <sup>167</sup>Ег<sup>3+</sup>, записанная при различной микроволновой мощности, показанной в правой части спектров. Кружки – эксперимент, штриховая и штрихпунктирная линии – вклад нормальной и аномальной компонент, соответственно. Сплошная линия – сумма двух компонент.

были нормированы по амплитуде обычной компоненты резонансных линий. Оказалось, что нормальная и аномальная компоненты линий имеют форму, близкую к лоренцевой. При большой микроволновой мощности амплитуда линии "разрешённого" резонансного перехода уменьшается вследствие насыщения, и на спектрах рядом с "разрешённым" переходом становятся видны "запрещённые" переходы с  $\Delta m = \pm 2$ . Для разложения линии на две компоненты использовался программный пакет EasySpin [8], работающий в среде Matlab.

На рис. 3 представлены зависимости от микроволновой мощности амплитуд нормальной и аномальной компонент резонансных линий для одного "разрешённого"



Рис. 3. Зависимость интенсивности резонансных линий от амплитуды микроволнового поля. Заполненные и пустые квадраты соответствуют нормальной и аномальной компонентам "разрешённого" перехода, измеренного на спектрометре с диэлектрическим резонатором. Перечёркнутые пустые квадраты соответствуют аномальной линии положительного знака, присутствующей на верхнем спектре рис. 2. Звёздочки соответствуют интенсивности резонансного перехода, измеренного на спектрометре с металлическим резонатором. Толстая сплошная и пунктирная линии – расчёт с учётом частичного насыщения резонансного перехода. Тонкие линии соединяют экспериментальные точки между собой.

перехода в магнитном поле 47.8 мТл при использовании диэлектрического и металлического резонаторов. При измерении спектров ЭПР этого образца на спектрометре с металлическим резонатором форма резонансных линий не зависела от микроволновой мощности. Результаты измерений нормированы по максимуму теоретических зависимостей. Видно, что при относительно небольшой мощности Р зависимость амплитуды линий обычной формы от мощности имеет линейный характер, а при увеличении мощности отклоняется от линейной.. Это характерно для режима частичного насыщения резонансного перехода, когда при увеличении Р равновесная разность населённостей между двумя зеемановскими уровнями уменьшается. Такая зависимость характерна для насыщения неоднородно уширенного резонансного перехода с учётом процессов спектральной диффузии [9]. Толстая линия на рис. З представляет расчёт с использованием выражения (1), полученного из выражения (2.12) в [9].

$$A = K_1 \frac{K_2 B_1}{\sqrt{1 + (K_2 B_1)^2} + \beta (K_2 B_1)^2} \,. \tag{1}$$

Здесь мощность микроволнового поля выражена через относительную величину магнитной компоненты  $B_1 = P^{1/2}$ . Величина  $K_1$  определяется параметрами спиновой системы. Зависимость амплитуды резонансной линии от величины  $B_1$  при постоянной температуре определяется только параметром

$$K_2 = \alpha \frac{g\mu_{\beta}S_x}{\omega_1 + \omega_D},\tag{2}$$

где а определяет соотношение между микроволновой мощностью и величиной  $B_1$ , g – фактор спектроскопического расщепления,  $\mu_{\beta}$  – магнетон Бора,  $S_x$  – матричный элемент резонансного перехода между двумя уровнями спиновой системы с произвольным спином,  $\omega_1$  – скорость спектральной диффузии. Величина  $\beta$  отражает роль спектральной диффузии в процессах спиновой динамики. В отсутствие спектральной диффузии  $\beta = 0$ .

### Обсуждение

Появление интенсивных резонансных линий аномальной формы при большой микроволновой мощности мы связываем с возбуждением в спиновой системе электрических квадрупольных переходов. Эти переходы возбуждаются осциллирующим градиентом электрической компоненты микроволнового поля, всегда присутствующим в диэлектрическом резонаторе спектрометра ЭПР [10]. Впервые мы наблюдали сигналы ЭПР аномальной формы для примесных ионов Ho<sup>3+</sup> в монокристаллах синтетического форстерита (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) [11–14]. Доказательства того, что наблюдаемые изменения формы линии спектров ЭПР

действительно обязаны резонансному возбуждению электрических квадрупольных переходов, приведены в работе [13].

Данная статья посвящена новой трактовке природы физических взаимодействий, приводящих к наблюдаемому эффекту. Это сделано на основе результатов работ [15, 16], где на примере электронного спина S = 1 было показано, что при селективном возбуждении одного резонансного перехода в трёхуровневой спиновой системе происходит изменение абсолютной величины магнитного дипольного момента и связанное с этим превращение дипольной поляризации спиновой системы в квадрупольное выстраивание. Градиент электрической компоненты микроволнового поля в диэлектрическом резонаторе вызывает электрические квадрупольные переходы между состояниями этого динамического квадрупольного момента. При модуляции магнитного поля изменяется величина магнитной энергии магнитного дипольного момента, а следом и динамического квадрупольного момента. То есть магнитный дипольный и электрический квадрупольный моменты связаны отношением ведущий-ведомый. При увеличении магнитного поля в процессе модуляции фаза поперечных компонент магнитного дипольного момента опережает фазу прецессии поперечных компонент электрического квадрупольного момента, а при уменьшении величины магнитного поля фаза поперечных компонент магнитного дипольного момента отстаёт от фазы электрического квадрупольного момента. Это приводит к осциллирующему знакопеременному сдвигу фаз между поперечными компонентами магнитного дипольного и электрического квадрупольного моментов. В результате сигнал на выходе приёмного тракта спектрометра ЭПР принимает форму линии резонансного поглощения, а не его производной. Величина этого сигнала пропорциональна скорости изменения магнитного поля, то есть ортогональна фазе модуляции магнитного поля. Величина создаваемого квадрупольного момента определяется конкуренцией двух процессов: нутации спинов при резонансном возбуждении и релаксационных процессов, стремящихся вернуть спиновую систему в равновесное состояние. При превышении скорости нутации над скоростью релаксации появляется динамический квадрупольный момент, сопровождающийся изменением формы линии. Порог мощности, при котором в спектрах начинает появляться аномальная компонента, определяется равенством скорости этих двух конкурирующих процессов. Поскольку время спин-решёточной релаксации увеличивается при понижении температуры, этот порог уменьшается при понижении температуры.

### Выводы

При исследовании стационарных спектров ЭПР примесных ионов  $^{167}{\rm Er}^{3+}$  в монокристалле  $Y_2{\rm SiO}_5$  на спектрометре ЭПР ELEXYS E680 с диэлектрическим резонатором обнаружена аномальная зависимость формы резонансных

линий от микроволновой мощности. При небольшой микроволновой мощности резонансные линии на спектрах имеют обычную для стандартной методики записи спектров с модуляцией магнитного поля форму производной линии резонансного поглощения. При увеличении микроволновой мощности форма линий изменяется и может быть представлена в виде суперпозиции обычной производной линии резонансного поглощения и аномальной линии, имеющей форму собственно резонансного поглощения. Появление линий аномальной формы объясняется появлением в процессе резонансного возбуждения динамического квадрупольного момента и образованием системы связанных магнитного дипольного и электрического квадрупольного осцилляторов. Мы полагаем, что в диэлектрическом резонаторе спектрометра ЭПР магнитная компонента микроволнового поля возбуждает магнитные дипольные переходы, а градиент электрической компоненты возбуждает электрические квадрупольные переходы. Аномальная компонента резонансной линии возникает вследствие осциллирующего с частотой модуляции магнитного поля знакопеременного сдвига фазы между когерентностями дипольной и квадрупольной подсистем.

Возможность возбуждения электрических квадрупольных переходов в высокоспиновых системах необходимо принимать во внимание при исследовании спектров ЭПР таких систем на спектрометрах с диэлектрическим резонатором.

### Благодарности

Авторы выражают признательность В. А. Шустову за рентгенографические исследования образца. Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН с использованием научного оборудования Коллективного спектро-аналитического центра физикохимических исследований строения, свойств и состава веществ и материалов ФИЦ КазНЦ РАН.

#### Литература

- 1. Thiel C.W., Böttger T., Cone R.L.: J. Lumin. 131, 353-361 (2011)
- 2. Morton J.J.L., Bertet P.: J. Magn. Reson. 287, 128-139 (2018)
- 3. Guillot-Noël O., Goldner Ph., Le Du Y.: Phys. Rev. B 74, 214409 (2006)
- Guillot-Noël O., Vezin H., Goldner Ph., Beaudoux F., Vincent J., Lejay J., Lorgeré I.: Phys. Rev. B 76, 180408 (2007)
- Welinski S., Thiel C.W., Dajczgewand J., Ferrier A., Cone R.L., Macfarlane R.M., Chanelière T., Louchet-Chauvet A., Goldner Ph.: Optical Materials 63, 69–75 (2017)
- Welinski S., Woodburn Ph.J.T., Lauk N., Cone R.L., Simon Ch., Goldner Ph., Thiel Ch.W.: Phys. Rev. Lett. 122, 247401 (2019)
- Максимов Б.А., Илюхин В.В., Харитонов Ю.А, Белов Н.В.: Кристаллография 19, 926–933 (1970)
- 8. Stoll S., Schweiger A.: J. Magn. Reson. 178, 42-45 (2006)
- 9. Wolf E.L.: Phys. Rev. 142, 555-569 (1966)
- 10. Harthoorn J.L., Smidt J., Appl. Sci. Res. 20, 148-160 (1969)
- Тарасов В.Ф., Зарипов Р.Б., Соловаров Н.К., Суханов А.А., Жариков Е.В.: Письма в ЖЭТФ 93, 312–316 (2011)

- 12. Зарипов Р.Б., Соловаров Н.К., Суханов А.А., Тарасов В.Ф.: Электрический квадрупольный спиновый резонанс примесных ионов Но<sup>3+</sup> в синтетическом форстерите. Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2011. Ежегодник, с. 105–107. Казань: ФизтехПресс 2012.
- Tarasov V.F., Zaripov R.B., Solovarov N.K., Sukhanov A.A., Zharikov E.V.: Appl. Magn. Reson. 45, 239–253 (2014)
- 14. Зарипов Р.Б., Соловаров Н.К., Суханов А.А, Тарасов В.Ф.: Комбинированный магнитоэлектрический спиновый резонанс примесных ионов Но<sup>3+</sup> в синтетическом форстерите. Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2013. Ежегодник, с. 56–59. Казань: ФизтехПресс 2014.
- 15. Салихов К.М.: ЖЭТФ 162, 630-645 (2022)
- Салихов К.М.: Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского. Ежегодник 22, 58–65 (2023)

## Зависимость времени фазовой релаксации эндофуллерена Sc<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(CH<sub>2</sub>Ph) от проекции полного спинового момента ядер скандия

Р. Б. Зарипов, Ю. Е. Кандрашкин

Лаборатория спиновой физики и спиновой химии

Спиновая декогеренция димера скандия в Sc<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(CH<sub>2</sub>Ph) изучена при низких температурах (20 - 120 K) методом электронного спинового эха. Установлено, что скорость фазовой релаксации варьируется в широком диапазоне в зависимости от суммарного спинового состояния ядер скандия. В частности, для суммарного спина j = 5 время фазовой релаксации при температуре 120 К изменяется в два раза в зависимости от его проекции. Полученные результаты объяснены наличием вращательной диффузии эндоэдрального фрагмента внутри фуллеренового каркаса. В рамках модели вращательной диффузии дана оценка характеристического времени, которое составляет порядка микросекунды при 100 К и увеличивается в измерениях при более низких температурах.

## Dependence of the phase relaxation time of $Sc_2@C_{80}(CH_2Ph)$ on the projection of the total spin moment of scandium nuclei

R. B. Zaripov, Yu. E. Kandrashkin

Laboratory of spin physics and spin chemistry

Spin decoherence of the scandium dimer in  $Sc_2@C_{80}(CH_2Ph)$  was studied at low temperatures (20-120 K) by electron spin echo spectroscopy. It is established that the phase relaxation rate varies in a wide range depending on the total spin state of scandium nuclei. In particular, for the total spin j = 5, the phase relaxation time at a temperature of 120 K changes in two times depending on its projection. These results are explained by rotational diffusion of the endohedral fragment inside the fullerene cage. Within the rotational diffusion model, an estimate of the characteristic time is given, which is on the order of a microsecond at 100 K and increases in measurements at lower temperatures.

### Введение

Одним из ключевых требований к квантовым устройствам является наличие относительно длинных времён жизни квантовой когерентности [1, 2]. К таким системам относятся эндоэдральные фуллерены. Внедрение ионов, атомов и молекул в каркас фуллерена позволяет изолировать инкапсулированный фрагмент от воздействия окружающей среды и увеличить время жизни спиновой когерентности. К таким объектам относится обладающий уникальными свойствами диметаллофуллерен (ДМФ) скандия Sc<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(CH<sub>2</sub>Ph) [3-10]. Нами был исследован данный ДМФ, синтезированный в группе Алексея Попова (ИФТТ г. Дрездена, Германия) [3]. Инкапсулированный фрагмент ДМФ состоит из двух ионов скандия (диметалл), между которыми распределён делокализованный электрон (спин S = 1/2). Этот электрон сильно взаимодействует (509 МГц) с двумя эквивалентными ядрами скандия <sup>45</sup>Sc (спин I = 7/2). Поэтому спиновое состояние ядер скандия характеризуются суммарным спином *j* и магнитным квантовым числом m. Наличие сильного сверхтонкого взаимодействия (СТВ) позволяет разрешить все 64 линии спектра электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), возможные для данной спиновой системы. Несмотря на большое количество резонансных линий, их легко связать с конкретными состояниями ядра (j, m).

Молекулярная подвижность может оказывать существенное влияние на спиновую динамику и релаксацию [5, 6]. В случае эндофуллеренов, спиновая система чувствительна к подвижности как углеродного каркаса, так и инкапсулированного фрагмента. Вращательное движение эндофуллеренов интенсивно изучалось с использованием различных методов. ЭПР-спектроскопия является одним из наиболее мощных методов изучения молекулярной динамики. Поскольку форма и ширина линии ЭПР зависят от подвижности молекул, а изменения положения и ориентации молекул влияют на времена спиновой релаксации, стационарные ЭПР-исследования позволяют изучить спиновую и молекулярную динамику и доказать независимое движение фуллереновой клетки и эндоэдрального фрагмента. Ранее из анализа спектров ЭПР нами была обнаружена подвижность диметалла скандия вплоть до температур 140 К (ниже температуры стеклования растворителя), когда подвижность фуллеренового каркаса ограничена [6]. Однако, из-за низкого разрешения стационарной ЭПР-спектроскопии, оценить подвижность эндоэдрального фрагмента ниже этой температуры не удалось. Импульсные методы более чувствительны к изменениям локального окружения спиновой системы, поэтому для дальнейших исследований спиновой декогеренции был применён метод спинового эха [8]. Было показано, что подвижность диметалла сохраняется вплоть до очень низких температур и существенно влияет на декогеренцию спина вплоть до 80 К. В частности, экспериментальные данные, полученные при 120 К, показывают, что внутреннее движение эндоэдрального фрагмента приводит к изменению времени фазовой релаксации более чем в два раза для различных ЭПР-переходов. В данной работе приводятся основные результаты, полученные нами в более ранних работах [6, 8].

### Результаты и обсуждение

Измерения проводились на спектрометре Elexsys E580 (Х-диапазон частот) с использованием коммерческого резонатора ER4118MD5W1. Для измерения времени фазовой релаксации применялся стандартный протокол первичного эха, в котором сигнал эха создаётся двумя импульсами  $\pi/2$  и  $\pi$ , разделёнными интервалом  $\tau$ , а его амплитуда записывается как функция от времени  $\tau$ . ДМФ был растворён в смеси d-толуола и 2-метил-ТГФ в соотношении 2:1 для лучшего стеклования.



Рис. 1. Часть ЭД спектра ЭПР (серый нижний)  $Sc_2@C_{80}(CH_2Ph)$  и времена релаксации (чёрные точки), измеренные в определённых точках магнитного поля. Снизу значения оси абсцисс показаны в единицах напряжённости магнитного поля, а сверху приведены значения проекции суммарного спина ядра, соответствующие конкретным переходам в указанных магнитных полях (пунктирные линии).

Основные результаты, полученные из импульсных экспериментов при 120 К, проиллюстрированы на рис. 1. Он содержит часть эхо-детектированного спектра ЭПР ДМФ с указанием состояния ядерной подсистемы подансамбля, на котором регистрировался сигнал эха, и соответствующие времена фазовой релаксации. Выделенные линии относятся к переходам, которые характеризуются суммарным спином j = 5 и проекцией m.

Экспериментальные результаты были объяснены в рамках модели спектральной диффузии, вызванной изменением ориентации диметалла. Спектральная диффузия приводит к изменению фазы поперечной намагниченности и, как следствие, к декогеренции. Различные механизмы вращательных движений молекул были описаны в литературе [11, 12]. Для анализа полученных данных была использована модель броуновской диффузии. Согласно этой модели, интенсивность сигнала первичного эха в момент времени 2т составляет [11, 12]:

$$E(2\tau) = \exp[-\omega^2 \tau_R^2 C(\tau/\tau_R)] .$$
<sup>(1)</sup>

Здесь функция *C* описывает потерю фазы поперечной намагниченности в зависимости от времени задержки т и характеристического времени вращательной диффузии  $\tau_{\rm R}$ . В случае медленного движения  $C(\tau \ll \tau_{\rm R}) = (2/3)(\tau/\tau_{\rm R})^3$ , а в случае быстрого движения  $C(\tau \gg \tau_{\rm R}) = 2\tau/\tau_{\rm R} - 3$ . Эти выражения показывают неэкспоненциальность релаксации спиновой когерентности. В случае коротких времён задержки показатель экспоненты имеет третью степень от времени  $\tau$ , а при больших временах задержки становится линейной. На практике часто при подгонке экспериментальных данных начальные точки исключаются, а оставшиеся – подгоняются с помощью моноэкспоненциальной функции. Эта процедура даёт асимптотическое время фазовой релаксации  $T_m$ , описывающее спад сигнала эха с наименьшим затуханием.

Рассмотрев возможные факторы, которые могут влиять на время фазовой релаксации, для описания экспериментальных данных была выбрана минимальная модель. Эта модель учитывает два процесса: спектральную диффузию и изменение проекции суммарного спина ядер из-за случайных флип-флоп процессов:

$$(T_m)^{-1} = \sqrt{\frac{2\Delta\omega_0}{3\tau_{\rm R}}} + \frac{j(j+1) - m^2}{\tau_{\rm n}} .$$
 (2)

Здесь  $\Delta \omega_0$  – ширина линии ЭПР, определяемая анизотропной частью зеемановского и сверхтонкого взаимодействий, *j* – величина суммарного спина ядер, – проекция суммарного спина,  $\tau_R$  – время вращательного движения,  $\tau_n$  – время переворота ядерного спина. Первое слагаемое в выражении (2) связано с изменением спектральных свойств из-за вращательного движения. Этот процесс является определяющим для времени фазовой релаксации в интервале 100–120 К, однако его влияние снижается значительно, начиная приблизительно с 80 К. Второе слагаемое отвечает за дополнительные изменения времени



**Рис. 2.** Характерные скорости вращательной корреляции  $\tau_{R}^{-1}$  (синий) и переворота ядерного спина  $100\tau_{n}^{-1}$  ((красный), полученные в результате подгонки экспериментальных зависимостей времён поперечной релаксации от температуры по уравнению (2).

фазовой релаксации, связанное со случайным поворотом спина ядра. Данный механизм влияет на фазовую релаксацию существенно меньше по сравнению с вращательной диффузией. Однако он позволяет описать дополнительные изменения времён релаксации, наблюдаемые при низких температурах.

Значения характеристических времён  $\tau_{\rm R}$  и  $\tau_{\rm n}$  были получены из подгонки времён релаксации  $T_m$ , измеренных на нескольких ЭПР переходах в интервале температур 20–120 К. В общем случае исследовалось порядка 15 состояний с суммарным спином j = 3, 4 и 5. Предложенная модель (2) позволила удовлетворительно описать полученные результаты во всём диапазоне температур [8]. Полученные значения характеристических времён  $\tau_{\rm R}$ и  $\tau_{\rm n}$  представлены на рис. 2. Видно, что в основном фазовая релаксация определяется вращательной диффузией. Время вращательной диффузии имеет значение порядка 1 мкс при 100 К и быстро увеличивается с понижением температуры.

### Выводы

Нами показано, что вращательная подвижность эндоэдрального фрагмента в  $Sc_2@C_{80}CH_2Ph$  проявляется вплоть до очень низких температур. Это утверждение основано на наблюдении зависимости времён затухания огибающей сигналов электронного спинового эха от магнитного квантового числа *m* суммарного спина ядер скандия.

Полученные данные хорошо описываются в рамках модели спектральной диффузии. Благодаря анизотропным взаимодействиям электронного спина с внешним магнитным полем и с магнитными ядрами, вращательные флуктуации эндоэдрального фрагмента приводят к изменению его спектральных характеристик. Этот процесс приводит к потере квантовой когерентности спиновой системы и, следовательно, к ускорению релаксации поперечной компоненты намагниченности. Поскольку анизотропное СТВ является доминирующим вкладом в спин-гамильтониан, релаксация существенно зависит от проекции суммарного ядерного спина, то есть от магнитного квантового числа *m*.

Таким образом, полученные результаты подтверждают наличие подвижности эндоэдрального фрагмента, которое остаётся даже при очень низких температурах. В измерениях при 120 К вращение диметалла внутри фуллеренового каркаса приводит к изменению времени фазовой релаксации более чем в два раза в зависимости от наблюдаемого ЭПР-перехода. Процессы вращательной диффузии хорошо наблюдаются вплоть до температур 60–80 К. Характерное время составляет около одной микросекунды при 100 К и увеличивается с понижением температуры. Более подробную информацию можно найти в работе [8].

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. Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-43-04424, а также с использованием оборудования Коллективного спектро-аналитического центра изучения строения, состава и свойства веществ и материалов ФИЦ КазНЦ РАН.

### Литература

- 1. Troiani F., Affronte M.: Chem. Soc. Rev. 40, 3119-3129 (2011)
- 2 Atzori M., Sessoli R.: J. Am. Chem. Soc. 141, 11339-11352 (2019)
- Popov A.A.: Endohedral Fullerenes: Electron Transfer and Spin, Springer International Publishing, Cham, 2017.
- Samoylova N.A., Avdoshenko S.M., Krylov D.S., Thompson H.R., Kirkhorn A.C., Rosenkranz M., Schiemenz S., Ziegs F., Wolter A.U.B., Yang S., Stevenson S., Popov A.A.: Nanoscale 9, 7977–7990 (2017)
- Zaripov R.B., Kandrashkin Y.E., Salikhov K.M., Büchner B., Liu F., Rosenkranz M., Popov A.A., Kataev V.: Nanoscale 12, 20513–20521 (2020)
- Kandrashkin Yu.E., Zaripov R.B., Liu F., Büchner B., Kataev V., Popov A.A.: Phys. Chem. Chem. Phys. 23, 18206–18220 (2021)
- Kandrashkin Yu.E., Zaripov R.B.: Phys. Chem. Chem. Phys. 24, 19743–19752 (2022)
- Kandrashkin Yu.E., Zaripov R.B.: Phys. Chem. Chem. Phys. 25, 31493–31499 (2023)
- Зарипов Р.Б., Кандрашкин Ю.Е.: Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского. Ежегодник 21, 44–47 (2022)
- Зарипов Р.Б., Кандрашкин Ю.Е.: Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского. Ежегодник 22, 30–33 (2023)
- Салихов К.М., Семёнов А.Г., Цветков Ю.Д.: Электронное спиновое эхо и его применение, Новосибирск: Наука 1976.
- Marsh D.: Spin-Label Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy, Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis Group 2020.

### Использование монокристаллических подложек для создания магнитоупругого эффекта в планарных микрочастицах, сформированных на их поверхности

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

Лаборатория физики и химии поверхности

В работе исследована возможность использования монокристаллов в качестве подложки, управляющей магнитными свойствами микрочастиц за счёт термоиндуцированного магнитоупругого эффекта. Магнитоупругий эффект индуцируется в микрочастицах за счёт разности в коэффициентах термического расширения подложки по разным кристаллографическим осям. Показано, что даже небольшое изменение температуры образца может приводить к созданию одноосного механического напряжения достаточно большой величины и к существенному изменению магнитных свойств микрочастиц.

## Inducing the magnetoelastic effect in planar microparticles deposited on single-crystal substrates

N. I. Nurgazizov, D. A. Bizyaev, A. A. Bukharaev, A. P. Chuklanov

Laboratory of surface physics and chemistry

This study investigates the possibility of using single crystals as a substrate for controlling the magnetic properties of micro-particles through the thermo-induced magnetoelastic effect. The magnetoelastic effect is induced in micro-particles due to the difference in thermal expansion coefficients of the substrate along different crystallographic axes. It is shown that even a small change in sample temperature can lead to the creation of uniaxial mechanical stress of sufficient magnitude and significant changes in the magnetic properties of micro-particles.

### Введение

Магнитоупругий эффект (эффект Виллари) можно использовать для изменения магнитных свойств различных ферромагнитных структур. В последнее время большое внимание уделяется проблеме управления доменной структурой и направлением намагниченности микро- и наночастиц. Планарные ферромагнитные частицы микронных и субмикронных размеров могут стать основой для создания новых энергоэффективных устройств, предназначенных для записи и хранения информации. Согласно оценкам, приведённым в работе [1], потери энергии при записи одного бита информации в таких устройствах, могут составить порядка одного аттоджоуля, что на несколько порядков ниже потерь энергии при записи одного бита информации в современных устройствах. На сегодняшний день можно говорить о сформировавшемся новом научном направлении, которое получило наименование стрейнтроника (от английского слова "strain" - растяжение), по аналогии со спинтроникой [1-3]. Стрейнтроника занимается вопросами, связанными с созданием устройств, использующих для своего функционирования только

магнитоупругий эффект или в которых этот эффект используется для существенного увеличения энергоэффективности совместно с другими факторами.

Одной из задач управления магнитными свойствами микроструктур при помощи магнитоупругого эффекта является создание в них одноосных механических напряжений заданной величины и направления. Наиболее энергоэффективным способом при этом является использование пьезоэлектрических подложек, размеры которых могут изменяться под действием электрического потенциала [2–5]. Кроме того, для создания механических напряжений в микроструктурах можно использовать механическое растяжение или сжатие подложки, или её изгиб [2, 6, 7]. Также размеры подложки практически во всех случаях изменяются при изменении температуры. Если коэффициент термического расширения микроструктуры отличается от коэффициента термического расширения подложки, то это может приводить к созданию в ней механических напряжений. При этом для создания магнитоупругой анизотропии в микроструктуре необходимы одноосные механические напряжения, которые будут наводиться при условии, что есть различие в коэффициентах термического расширения подложки в разных направлениях [2, 8–11]. Выполнение данного условия проще всего проконтролировать при использовании монокристаллических подложек [9–11], которые имеют разные коэффициенты термического расширения по разным кристаллографическим осям. В данной работе исследовалась возможность использования монокристаллических подложек для создания одноосных механических напряжений в Ni микрочастицах и влияние этих напряжений на магнитные свойства микрочастиц.

### Использование монокристаллических подложек для наведения термоиндуцированных одноосных механических напряжений

Предположим, что подложка для формирования микрочастиц, в которых наводятся механические напряжения, имеет кубическую форму и её поверхность образована двумя осями, имеющими разные коэффициенты термического расширения – α<sub>1</sub> и α<sub>2</sub>. Микрочастица на поверхности сформирована из материала, имеющего одинаковые коэффициенты термического расширения по всем направления – а, и неразрывно связана с подложкой. Тогда разница в коэффициентах термического расширения – α между микрочастицей и подложкой, которая приводит к её одноосной деформации, будет  $\alpha = (\alpha_1 - \alpha_n) - (\alpha_2 - \alpha_n) = \alpha_1 - \alpha_2$ . Изменение размера микрочастицы –  $\Delta l$  при изменении температуры –  $\Delta T$ (относительно температуры, при которой микрочастицы были сформированы на подложке) будет  $\Delta l = \Delta T \cdot L \cdot \alpha$ , где *L*-исходный размер микрочастицы в данном направлении. Тогда одноосное механическое напряжение - о, за счёт которого в микрочастице формируется магнитоупругая анизотропия, будет составлять:  $\sigma = Y \cdot \varepsilon = Y \cdot \Delta T \cdot \alpha$ , где У – модуль Юнга материала, из которого изготовлена микрочастица, ε – одноосная деформация микрочастицы  $(\varepsilon = \Delta l/L).$ 

Соответственно, зная значение модуля Юнга материала микрочастицы и коэффициенты термического расширения подложки, можно оценить величину наводимого механического напряжения и её зависимость от температуры. Для оценки направления действующего напряжения (сжатие или растяжение) необходимо учесть коэффициент термического расширения микрочастицы. В данной работе в качестве подложки для формирования Ni микрочастиц использовались монокристаллические подложки двух типов: из ниобата лития LiNbO<sub>2</sub> (далее CLN) и трибората лития LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (далее LBO). Для CLN подложек частицы напылялись на плоскость, которая была сформирована кристаллографическими осями а и с. Согласно данным производителя коэффициенты термического расширения по этим осям составляют  $\alpha_a = 1.5 \cdot 10^{-5} \, {}^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$ и  $\alpha_c = 0.75 \cdot 10^{-5}$  °C<sup>-1</sup>. На LBO подложках частицы были расположены на плоскости, сформированной осями х и z. Согласно данным производителя коэффициенты термического расширения по этим осям составляют  $\alpha_x = 10.8 \cdot 10^{-5} \, ^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$  и  $\alpha_z = 3.4 \cdot 10^{-5} \, ^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$ . Сформированные микрочастицы имели поликристаллическую структуру, что обусловило у них одинаковый коэффициент термического расширения во всех направлениях, который согласно литературным данным [12] составлял  $\alpha_p = 1.3 \cdot 10^{-5} \, ^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$ .

Таким образом, при нагреве CLN-подложки выше температуры формирования Ni микрочастиц должно было происходить в основном их сжатие вдоль оси с подложки (рис. 1a). За счёт отрицательного знака магнитострикции Ni ось магнитоупругой анизотропии должна была сформироваться в этом направлении. При охлаждении CLN-подложки ниже температуры формирования Ni микрочастиц должно было происходить их растяжение вдоль оси с (рис. 1б). При этом ось магнитоупругой анизотропии в Ni микрочастицах будет формироваться под углом 90° к оси с CLNподложки, то есть вдоль оси а. Соответственно, изменение температуры подложки выше или ниже температуры формирования микрочастиц позволяет изменять не только величину, но и направление оси наведённой анизотропии на 90°. Согласно литературным данным модуль Юнга для никеля равен 210 ГПа [12], поэтому одноосные напряжения наводимые в Ni микрочастицах CLN-подложкой будут составлять около 1.5 МПа/°С.

В случае LBO-подложек при их нагреве выше температуры формирования Ni микрочастиц должно было происходить их одноосное растяжение вдоль оси x подложки (рис. 1в) и формирование оси магнитоупругой анизотропии под углом 90° к ней, то есть вдоль оси z. При охлаждении LBO-подложки ниже температуры формирования Ni микрочастиц, они должны были сжиматься вдоль оси x (рис. 1г), и ось магнитоупругой анизотропии должна была формироваться вдоль оси x LBO-подложки. За счёт более высоких значений коэффициентов термического расширения на LBO-подложках величина наводимого одноосного напряжения будет составлять 15.5 МПа/°С, то есть примерно в десять раз больше, чем для CLN-подложек.



**Рис. 1.** Схема расположения Ni микрочастицы и действующие на неё механические напряжения: на CLN-подложке и нагреве ( $T\uparrow$ ) образца выше (**a**) и охлаждении ( $T\downarrow$ ) ниже (**б**) температуры формирования микрочастиц; на LBO-подложке и нагреве ( $T\uparrow$ ) образца выше (**b**) и охлаждении ( $T\downarrow$ ) ниже (**г**) температуры формирования микрочастиц.
## Влияние термоиндуцированных механических напряжений на доменную структуру планарных микрочастиц квадратной формы

Одним из частных случаев влияния термоиндуцированных механических напряжений на магнитные свойства ферромагнетиков является зависимость от них доменной структуры микрочастиц. Исследование этого влияния было проведено на примере планарных Ni и CoNi микрочастиц. Для этого массивы микрочастиц квадратной формы были изготовлены на поверхности CLN-подложек. Размеры микрочастиц составляли 7.5×7.5×0.04 мкм. Микрочастицы были сформированы методом напыления на поверхность подложки через маску в условиях сверхвысокого вакуума при комнатной температуре. Для напыления микрочастиц применялся метод распыления твердотельной мишени электронным лучом. В качестве маски использовалась металлическая сетка с квадратными отверстиями, соответствующих размеров, плотно прижатая к поверхности подложки. Сетка была ориентирована таким образом, чтобы стороны получаемых микрочастиц были параллельны осям а и с кристаллической подложки. После процедуры напыления сетка удалялась, и доменная структура микрочастиц исследовалась методами магнитносиловой микроскопии.

Для контроля геометрических параметров полученных микрочастиц и исследования их доменной структуры использовался сканирующий зондовый микроскоп (C3M) Solver P47 (NT MDT), который работал в режимах атомно-силового (ACM) и магнитно-силового микроскопа (MCM). С3М был дополнительно оборудован термоячейкой, которая позволяла нагревать образец до температуры 150 °C. МСМ измерения проводились по однопроходной методике (когда во время сканирования зонд находится на постоянном удалении от исследуемой поверхности) для того, чтобы снизить возможное влияние зонда на распределение намагниченности в микрочастицах. Для измерений использовались магнитные кантилеверы "Multi75M-G" (BudgetSensor) и "PPP-LM–MCMR" (Nanosensor).

Размер области сканирования выбирался таким, чтобы полученный скан содержал изображение 9 микрочастиц (рис. 2а) для дальнейшего усреднения полученных данных. В некоторых случаях (сильный наклон образца, наличие неконтролируемых загрязнений) размер области сканирования приходилось снижать до 4 микрочастиц. Температура образца последовательно изменялась от комнатной до 65 °C с шагом 5 °C. На каждом шаге получалось МСМ-изображение, на основе которого определялась доменная структура микрочастиц. При нагреве до 65 °С после остывания образца до комнатной температуры, его доменная структура возвращалась к изначальному виду. При нагреве свыше 65 °С после остывания образца до комнатной температуры доменная структура микрочастиц не возвращалась к изначальному состоянию, поэтому такой нагрев не проводился.

При проведении МСМ-измерений регистрируется сигнал, пропорциональный разнице фаз между сигналом,



Рис. 2. МСМ-изображение фрагмента массива CoNi микрочастиц (а). Размер скана 40×40 мкм. Градации цвета соответствуют размаху высоты 45 нм. МСМ-изображение CoNi микрочастицы (вверху) под действием одноосных механических напряжений: 0 МРа (б), 15 МРа (в), 30 МРа (г) и соответствующая схема доменной структуры микрочастицы (внизу). Микрочастица сжимается вдоль вертикальной оси. Размер скана 10.5×10.5 мкм. Градации цвета соответствуют размаху фазы 0.5°. L – длина доменной стенки между двумя увеличившимися в размерах доменами.

вызывающим колебания магнитного зонда на резонансной частоте, и возбуждёнными колебания. Этот сигнал пропорционален градиенту магнитного поля в данной точке [13]. Поэтому по МСМ-изображению в общем случае, нельзя однозначно восстановить распределение намагниченности в исследуемом объекте. Для этого обычно используется следующий подход. На основе данных о форме, размерах объекта и параметрах, характеризующих его магнитные свойства (константа обменного взаимодействия, намагниченность насыщения, кристаллическая анизотропия и т.п.), рассчитывается такое распределение локальных магнитных моментов, при котором его магнитная энергия минимальна. Затем на основе этого распределения моделируется МСМ-изображение, которое сравнивается с экспериментальным. При совпадении этих изображений делается вывод о том, что модельное распределение намагниченности соответствует реальному. Если изображения не совпадают, то варьируется какой-либо из материальных параметров среды, на основе которых проводится моделирование. В нашем случае для моделирования магнитной структуры микрочастиц использовалась программа ООММГ [14]. Для моделирования МСМ-изображений по полученному распределению намагниченности использовалась разработанная ранее программа "Virtual MFM" [15].

Как показали МСМ-измерения при комнатной температуре, у микрочастиц наблюдалась классическая четырёхдоменная структура (рис. 2б). Под МСМизображением схематично представлено изображение доменной структуры такой CoNi микрочастицы. Небольшая разница в площади доменов, наблюдаемая на рис. 26, связана, по нашему мнению, с неидеальностью формы объектов исследования. Увеличение температуры образца на 5 °C практически не изменяет наблюдаемую на рис. 26 доменную структуру. Изменения становятся заметны при нагреве на 10 °С (что соответствует механическому напряжению ~15 MPa), между доменами появляется перемычка, длину которой (L) можно измерить по МСМ-изображению (рис. 2в). При дальнейшем увеличении температуры образца происходит увеличение длины этой доменной стенки (рис. 2г).

У никелевых микрочастиц наблюдались аналогичные изменения доменной структуры, только они происходили при меньших температурах, а значит и при меньших значениях наведённого механического напряжения. Полученные экспериментальные данные об изменении длины доменной стенки для Ni и CoNi микрочастиц представлены на рис. 3. Наблюдается хорошее совпадение экспериментальных результатов с результатами моделирования. Согласно полученным данным одноосное механическое напряжение одинаковой величины приводит к практически в два раза большему изменению длины доменной стенки у Ni микрочастиц по сравнению с CoNi. Проведённые исследования показывают, что с помощью термоиндуцированных механических напряжений можно успешно управлять доменной структурой планарных микрочастиц за счёт изменения температуры образца в достаточно небольших пределах. В нашем случае температурный диапазон составлял 40 °С.



Рис. 3. Экспериментальная зависимость длины доменной стенки (L) от одноосного механического напряжения, наведённого в квадратной микрочастице ( $7.5 \times 7.5 \times 0.04$  мкм), изготовленной из Ni (1) и CoNi (2). Штриховая линия – ООММГ расчёты для Ni микрочастицы, пунктирная – для CoNi.

# Влияние термоиндуцированных механических напряжений на поле переключения субмикронных Ni частиц прямоугольной формы

С помощью одноосных механических напряжений можно также изменять поле переключения ферромагнитных частиц. Если такие частицы используются в качестве среды для записи информации методом термоассистируемой магнитной записи информации (HAMR – Heat-Assisted Magnetic Recording) [16], то использование подложек с различными коэффициентами термического расширения по разным осям может привести к существенному снижению энергии, необходимой для записи одного бита информации. Исследование влияния термоиндуцированных механических напряжений на поле переключения частиц были выполнены на примере субмикронных Ni частиц прямоугольной формы. Размер частиц составлял 0.9×0.3×0.03 мкм, и они были сформированы на LBOподложках.

Для создания субмикронных частиц использовался следующий подход. На поверхность LBO-подложки разогретой до 35 °C в условиях сверхвысокого вакуума напылялись микрочастицы Ni размером 7.5×7.5×0.03 мкм, методом, аналогичным описанному в предыдущем разделе. Далее с помощью сканирующей зондовой литографии из отдельной микрочастицы формировался массив из нескольких субмикронных частиц прямоугольной формы, т.е. весь лишний металл фактически соскребался с поверхности подложки СЗМ зондом (так называемая "scratching" методика). Для проведения литографии использовался C3M Ntegra и алмазные зонды D300 (SCDprobes). Излишки Ni, образующиеся при СЗМ-литографии, затем легко удалялись промывкой в ультразвуковой ванне с дистиллированной водой, так как имели плохую адгезию к поверхности подложки. Часть сформированных таким образом субмикронных частиц имела большое отклонение от заданной формы и размеров, поэтому при проведении дальнейших исследований они не учитывались.

Субмикронные частицы были сформированы таким образом, что их длинная сторона совпадала с направлением оси x LBO-подложки (рис. 4а). Так как частицы были сформированы при 35 °C, то при остывании до комнатной температуры происходило их сжатие вдоль длинной стороны. За счёт отрицательной магнитострикции никеля ось термоиндуцированной магнитоупругой анизотропии формировалась также в этом направлении. Нагрев образца выше температуры формирования должен был приводить к растяжению субмикронных частиц вдоль их длинной стороны и, соответственно, к формированию оси анизотропии под углом 90°, т.е. вдоль их короткой стороны. При этом исследовалось изменение поля переключения субмикронных частиц вдоль их длинной стороны. Под полем переключения при этом подразумевалась такая величина внешнего магнитного поля, при которой направление квазиоднородной намагниченности частицы разворачивается на 180°. На получаемых МСМ-изображениях состоянию



Рис. 4. Схема расположения субмикронной Ni частицы на LBO-подложке (а). МСМ-изображения трёх частиц, предварительно намагниченных полем 20 мТл, при температуре образца 35 °C в поле 0 мТл (б); в поле +10 мТл (в); после понижения температуры до 25 °C в поле 0 мТл (г). Длина размерного бара составляет 500 нм. Стрелками показано направление внешнего магнитного поля В и намагниченности М в частицах.

квазиоднородной намагниченности соответствует светлая и тёмная области над магнитными полюсами субмикронной частицы (рис. 4б). При изменении направления квазиоднородной намагниченности на противоположное MCM-изображение инвертируется (рис. 4в, г).

Измерение поля переключения субмикронных частиц было выполнено следующим образом. На первом шаге задавалась температура образца и выполнялось предварительное намагничивание всех частиц полем -20 мТл. Затем поле выключалось и последовательно увеличивалось в противоположном направлении с шагом 1 мТл. При протяжке поля на каждом шаге регистрировалось МСМ-изображение образца и по нему определялось количество субмикронных частиц, изменивших направление намагниченности на противоположное. Поле увеличивалось до изменения направления намагниченности всех частиц. Затем делался шаг по температуре (+5 °C) и весь цикл измерений повторялся. Для снижения влияния МСМ-зонда на поле переключения частиц, все МСМ-измерения выполнялись в однопроходном режиме при помощи низкомоментных магнитных зондов "РРР-LM-MCMR" (Nanosensor).

На основе полученных МСМ-изображений были составлены графики зависимости поля переключения



Рис. 5. Зависимость количества субмикронных Ni частиц (N), изменивших направление намагниченности, от внешнего магнитного поля и температуры образца (**a**). Зависимость увеличения количества субмикронных частиц (dN/dB), изменивших направление намагниченности, от внешнего магнитного поля при разных температурах (**б**). Фигурами (треугольник, круг, квадрат) показаны экспериментальные данные, линиями – результаты фитинга для соответствующих температур.

субмикронных частиц от внешнего магнитного поля и температуры (рис. 5а). Для наглядности на рис. 5а представлены результаты только для температур: 25, 35 и 45 °C. Так как количество измеряемых частиц было небольшим, полученные данные были отнормированы на общее количество частиц, а графики были аппроксимированы кривой:  $y = a/(1 + b\exp(-kx))$ . Далее эта кривая была продифференцирована и по максимуму производной определено среднее значение поля переключения субмикронных частиц при данной температуре (рис. 5б). Полученные значения поля переключения частиц для разных температур представлены в табл. 1.

Согласно полученным данным снижение температуры образца ниже температуры формирования субмикронных частиц приводит к увеличению поля переключения, а увеличение температуры приводит к снижению поля переключения. В измеренном диапазоне температур происходит снижение поля переключения на 4.3 мТл или в 1.57 раз. При температурах выше 45 °C дальнейшего снижения поля переключения не наблюдается. Можно предположить, что при таких температурах наводимая магнитоупругая анизотропия, направление которой перпендикулярно направлению внешнего магнитного поля, начинает препятствовать процессу переключения намагниченности. Таким образом, термоиндуцированный

Таблица 1. Зависимость поля переключения субмикронных Ni частиц от температуры образца.

Температура образца (°С)	25	30	35	40	45	50
Поле переключения (мТл)	11.9	11.7	9.4	8.6	7.6	7.6

магнитоупругий эффект влияет на поле переключения субмикронных частиц в довольно узком диапазоне температур и требует достаточно слабого нагрева образца (с 25 до 45 °C) при правильном выборе подложки. Величина наводимых LBO-подложкой одноосных механических напряжений при этом составляет около 0.15 ГПа.

## Заключение

Согласно полученным экспериментальным данным, монокристаллические подложки с разными коэффициентами термического расширения по разным кристаллическим осям можно использовать для изменения магнитных свойств сформированных на их поверхности микрочастиц за счёт термоиндуцированного магнитоупругого эффекта. При этом величина наводимых одноосных механических напряжений зависит от разности в коэффициентах термического расширения подложки по разным кристаллическим осям и за счёт выбора подложки можно обеспечить необходимый диапазон наводимых напряжений. На примере Ni и CoNi микрочастиц квадратной формы (размерами 7.5×7.5×0.04 мкм) показано, что их доменной структурой можно управлять, изменяя температуру подложки из ниобата лития. Также было показано, что наиболее энергоэффективной среди исследованных является подложка из трибората лития, с помощью которой можно индуцировать одноосные механические напряжения величиной 15.5 МПа/°С. На примере Ni субмикронных частиц (размерами 0.9×0.3×0.03 мкм), сформированных на такой подложке, продемонстрировано, что влияние магнитоупругого эффекта на поля переключения частиц достигает насыщения при изменении температуры образца всего на 20 °С. При этом поле переключения снижается более чем в полтора раза.

### Благодарности

Создание образцов и исследование доменной структуры микрочастиц Ni и CoNi было выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 22-29-00352). Эффект изменения поля переключения Ni субмикронных частиц изучался при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 23-29-00085). Создание компьютерной модели для расчёта доменной структуры микрочастиц было выполнено в рамках госзадания КФТИ ОСП ФИЦ КазНЦ РАН. А. А. Бухараев работал при частичной финансовой поддержке Академии наук Республики Татарстан.

### Литература

- Atulasimha J., Bandyopadhyay S.: Nanomagnetic and Spintronic Devices for Energy-Efficient Memory and Computing, 352 p. WILEY 2016.
- Бухараев А.А., Звездин А.К., Пятаков А.П., Фетисов Ю.К.: УФН 188, 1288–1330 (2018)
- Bandyopadhyay S., Atulasimha J., Barman A.: Appl. Phys. Rev. 8, 041323 (2021)
- Finizio S., Foerster M., Buzzi M., Kruger B., Jourdan M., Vaz C.A.F., Hockel J., Miyawaki T., Tkach A., Valencia S., Kronast F., Carman G.P., Nolting F., Klaui M.: Phys. Rev. Applied 1, 021001 (2014)
- Chen A., Zhao Y., Wen Y., Pan L., Li P., Zhang X.: Sci. Adv. 5, eaay5141 (2019)
- Нургазизов Н.И., Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Чукланов А.П.: Изменение магнитной структуры микрочастиц CoNi под действием одноосных механических напряжений. Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2020. Ежегодник, с. 35. Казань: ФИЦ КазНЦ РАН 2021.
- 7. Нургазизов Н.И., Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Чукланов А.П.: ФТТ **62**, № 9, 1503–1506 (2020)
- Venta J., Wang S., Ramirez J.G., Schuller I.K.: Appl. Phys. Lett. 102, 122404 (2013)
- Bizyaev D.A., Bukharaev A.A., Nurgazizov N.I., Chuklanov A.P., Migachev S.A.: Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett. 2000256 (2020)
- 10. Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Нургазизов Н.И., Чукланов А.П., Мигачев С.А.: Термостимулированный магнитоупругий эффект, позволяющий управлять структурой намагниченности микрочастиц без внешнего магнитного поля. Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2020. Ежегодник, с. 23. Казань: ФИЦ КазНЦ РАН 2021.
- 11. Нургазизов Н.И., Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Чукланов А.П., Шур В.Я., Ахматханов А.Р.: ФТТ 64, № 9, 1316–1323 (2022)
- Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: Справочник. Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1232 с. 1991.
- 13. Hartmann U.: Annu. Rev. Mater. Sci. 29, 53 (1999)
- Donahue M.J. and Porter D.G.: OOMMF User's Guide, Version 1.0 (Natl. Inst. Standards Technol., Gaithersburg, MD, USA, 1999). http://math. nist.gov/oommf.
- 15. Овчинников Д.В., Бухараев А.А.: ЖТФ 71, № 8, 85 (2001)
- 16. Kryder M.H., Gage E.C., McDaniel T.W.: Proceedings of the IEEE **96**, no 11, 1810 (2008)

# Новые димерный центр в ионном кристалле BaF<sub>2</sub>:Cu

Р. Б. Зарипов, В. А. Уланов

Лаборатория спиновой физики и спиновой химии

В кристаллах фторида бария с примесными ионами меди методом электронного парамагнитного резонанса обнаружены новые димерные центры [Cu<sup>3+</sup>–Cu<sup>2+</sup>] (C<sub>2v</sub>) с антиферромагнитной связью между спинами ионов меди. Показано, что ионы <sup>63</sup>Cu<sup>3+</sup> и <sup>63</sup>Cu<sup>2+</sup> заместили соседние катионы Ba<sup>2+</sup> в решётке, образовав димер с осью связи параллельной одной из кристаллографических осей (110). Определены параметры электронного зеемановского взаимодействия, часть параметров сверхтонкого взаимодействия ионов меди, а также часть параметров лигандного сверхтонкого взаимодействия с двумя эквивалентными ядрами фтора.

# New copper dimer center in the BaF<sub>2</sub>:Cu

R. B. Zaripov, V. A. Ulanov

Laboratory of spin physics and spin chemistry

New dimer center  $[Cu^{3+}-Cu^{2+}]$  ( $C_{2\nu}$ ) with antiferromagnetic coupling between the copper ions have been discovered in barium fluoride crystals with impurity copper ions by electron paramagnetic resonance. It is shown that  ${}^{63}Cu^{3+}$ and  ${}^{63}Cu^{2+}$  ions replaced neighboring Ba<sup>2+</sup> cations in the lattice, forming a dimer with a bond axis parallel to one of the crystallographic axes  $\langle 110 \rangle$ . The parameters of the electronic Zeeman interaction, part of the parameters of the hyperfine interaction of copper ions, as well as part of the parameters of the ligand hyperfine interaction with two equivalent fluorine nuclei are determined.

### Введение

Фториды MeF<sub>2</sub> (Me = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb) привлекают внимание исследователей более четырёх десятилетий [1, 2]. В этих соединениях вблизи температуры плавления проявляется аномально высокая ионная проводимость, обусловленная разупорядочением анионной подрешётки при сохранении катионов вблизи регулярных положений, что обусловливает их применение в качестве твёрдых электролитов. С другой стороны, эти кристаллы, допированные металлами переходных групп и редкоземельными ионами, находят применение в качестве лазерных сред, детекторов ионизирующих излучений и сцинтилляционных материалов. Примесный ион замещает катион Ме<sup>2+</sup> в кристалле-матрице. Замещение трехвалентным ионом требует компенсации избыточного заряда, которая может осуществляться локально (например, за счёт собственных дефектов – межузельных ионов фтора) или нелокально, когда зарядокомпенсирующий ион удалён от примесного центра. В результате образуется несколько видов примесных центров с различной локальной структурой, отличающихся симметрией кристаллического поля на примесном ионе и характером вибронных взаимодействий, что приводит к многообразию спектров примесных ионов.

В решётке монокристаллов этой группы каждый катион ( $Me^{2^+}$ ) окружён восемью анионами ( $F^-$ ), расположенными на вершинах правильного куба. В свою очередь, координационными многогранниками анионов являются правильные тетраэдры. При легировании кристаллов группы флюорита ионы примесного металла внедряются в катионные позиции и оказываются в кубическом кристаллическом поле. В таком поле основные орбитальные состояния большинства ионов переходных металлов оказываются вырожденными, вследствие чего в образовавшемся кубическом комплексе d-иона обычно реализуется эффект Яна-Теллера [3], статическим проявлением которого является деформация координационного куба примесного иона.

Ранее было обнаружено, что кроме парамагнитных комплексов одиночных примесных ионов Cu<sup>2+</sup> (мономеров), в кристаллах возникают также парамагнитные комплексы, образованные связанными обменными взаимодействиями двумя и тремя ионами Cu<sup>2+</sup> (димеры и тримеры меди) [3]. Являясь суперионным проводником [4], кристалл фтористого бария может быть использован в качестве среды для твердофазного синтеза многоядерных парамагнитных кластеров ян-теллеровских ионов, обладающих сложной системой электронно-ядерных уровней энергии. В данной работе был исследован монокристалл фторида бария с введёнными в него ионами меди для проверки возможностей синтеза в кристалле кластеров меди с иной молекулярной структурой. В качестве метода исследования была использована спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

## Основная часть

Изотопически чистая медь  $^{63}$ Си была введена в объём монокристалла кристалла BaF<sub>2</sub> методом диффузии с поверхности [4]. Исследования приготовленных образцов проводились методом ЭПР на спектрометре Elexsys E580 (Bruker). Спектрометр оснащён коммерческими резонаторами ER4118MD5-W1 (Х-диапазон частот) и ER5106QTW (Q-диапазон частот), которые помещались в криостат CF935. Температура контролировалась с помощью температурного контроллера ITC503 (Oxford). Образец приклеивался на кварцевый стрежень, который устанавливался в гониометр. В работе использовался программируемый одноосный гониометр ER218PG1 (Bruker) с разрешением 0.125° и рабочим диапазоном 360°.

На рис. 1а представлена часть спектра ЭПР монокристалла  $BaF_2$ :<sup>63</sup>Cu при T = 80 K, на частоте 34.1 ГГц в ориентации  $\mathbf{B}_0 || \langle 110 \rangle$  (здесь  $\mathbf{B}_0$  напряжённость внешнего постоянного магнитного поля), соответствующая новым, ранее не наблюдавшимся, центрам. Отметим, что в этой ориентации также наблюдаются линии соответствующие мономеру и димерному центру [2]. Спектр ЭПР новых центров представлен четырьмя эквидистантно расположенными группами линий. Число групп линий явно указывает на взаимодействие электронного спина с ядерным со спином 3/2. С высокой вероятностью это спин ядра меди. Каждая из этих групп расщепляется ещё на четыре подгруппы, что свидетельствует о более слабом сверхтонком взаимодействии (СТВ) с другим ядром меди. Далее снова наблюдается расщепление каждой из этих линий на три с относительной интенсивностью 1:2:1. Этот факт указывает на присутствие в комплексе двух эквивалентных ядер фтора со спином 1/2. Расшифровка спектра ЭПР на рис. 1а показана только для крайней левой компоненты, чтобы не загромождать спектр. Взаимодействие электронного спина с двумя ядрами меди указывает на димерный характер данного центра. Таким образом удалось полностью расшифровать низкопольную компоненту димерного центра. К сожалению, вторая компонента скрыта сигналами другой природы. Тем не менее совместный анализ данных в Хи Q-диапазонах частот позволил преодолеть проблемы, связанные с наложениями линий в спектре ЭПР друг на друга от четырёх различных парамагнитных центров, присутствующих в исследуемом кристалле. На рис. 16 показана вероятная угловая зависимость спектров ЭПР, на которую наложены экспериментальные точки (чёрные круги). Видно, что те положения линий, которые удалось определить из спектра ЭПР, неплохо ложатся на смоделированную кривую.



Рис. 1. а Часть экспериментального спектра ЭПР при ориентации монокристалла фторида бария  $\mathbf{B}_0$  (110) по отношению к внешнему магнитному полю  $\mathbf{B}_0$ ; б смоделированная угловая зависимость спектров ЭПР (линии) в Q-диапазоне частот при вращении монокристалла относительно оси второго порядка. Точками указаны положения "центра" линий, определённые из эксперимента.

Эффективный g-фактор для этих групп линий имеет одно и то же значение как в Х-, так и в Q-диапазоне частот. Это означает, что линии этой группы соответствуют резонансным переходам между состояниями крамерсовского дублета. Поскольку эти линии наблюдаются и при температуре 5 К (данные не приведены), то, очевидно, этот дублет является основным. Следует отметить, что линии ЭПР рассматриваемого комплекса уверенно наблюдаются в интервале температур 5–150 К. При этом параметры СТВ практически остаются неизменными.

В результате расчётов были получены следующие значения параметров тензоров взаимодействий:  $g_x = 2.4806\pm0.0005; g_y = 2.291\pm0.005; g_z = 2.12\pm0.02;$   $a_x^{Cu(1)} = 345\pm2$  МГц;  $a_x^{Cu(2)} = 61\pm2$  МГц;  $B_2^{0(2)} \approx 1$  МГц;  $B_2^{2(2)} \approx 3$  МГц;  $A_x^{F(1)} = A_x^{F(2)} = 99$  МГц.

Мы связываем наблюдённые линии с димером типа  $[Cu^{3+}(3d^8) - Cu^{2+}(3d^9)]$  [5]. Вероятное расположение ионов меди в кристалле показано на рис. 2. В представленной структуре два иона фтора, обозначенные как  $F_a^-$  и  $F_b^-$ , обеспечивают антиферромагнитную обменную связь, поскольку при перекрывании орбиталей ионов меди



Рис. 2. Модель молекулярной структуры димерного центра меди во фторида бария.

с заполненной р-оболочкой каждого из ионов фтора, электронные спиновые моменты ионов меди будут стремиться принять противоположные направления (в соответствии с принципом Паули).

### Выводы

При исследовании монокристалла BaF<sub>2</sub> с примесными ионами меди методом ЭПР в двух частотных диапазонах

обнаружен новый, ранее не наблюдавшийся димерный центр меди. На основании температурной, угловой и частотной (Х- и Q- диапазоны частот) зависимостей спектров ЭПР были определённы параметры спин-гамильтониана и предложена наиболее вероятная модель молекулярной структуры.

Авторы благодарны Калимуллину Р. И. (Казанский государственный энергетический университет, г. Казань) за плодотворное обсуждение результатов. Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 23-22-00402). ЭПР-измерения выполнены с использованием оборудования Коллективного спектроаналитического центра изучения строения, состава и свойства веществ и материалов ФИЦ КазНЦ РАН.

#### Литература

- 1. Еремин М.В., Завидонов А.Ю., Кочелаев Б.И.: ЖЭТФ 90, 537–544 (1986)
- Hoffmann S.K., Goslar J., Lijewski S., Ulanov V.A.: J. Chem. Phys. 127, 124705 (2007)
- 3. Bersuker I.B.: Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds. Introduction to the Theory. N.Y.: Wiley 1996.
- 4. Dorenbos P.: Mechanism of ionic transport in rare earth doped alcaline earth fluorides. Druk: Krips Repro Meppel, Nederlands 1988.
- 5. Зарипов Р.Б., Уланов В. А., Калимуллин Р. И.: Известия РАН. Серия физическая 87, 1767–1772 (2023)

# Импульсы градиента магнитного поля как инструмент управления когерентностью для реализации квантовой памяти

### Р. Б. Зарипов, И. Т. Хайрутдинов

Лаборатория спиновой физики и спиновой химии

Разработан и реализован алгоритм построения последовательностей градиентных импульсов магнитного поля. Этот алгоритм позволяет реализовать квантовую память в жидком растворе тетрацианоэтилена с достаточно большим временем когерентности (~2 мкс). Оно должно быть больше времени передачи информации по каналу. Время порядка нескольких микросекунд является достаточным для хранения информации на стационарных кубитах.

# Magnetic field gradient pulses as a coherence control tool for quantum memory implementation

R. B. Zaripov, I. T. Khairutdinov

Laboratory of spin physics and spin chemistry

An algorithm for constructing sequences of gradient magnetic field pulses has been developed and implemented. This algorithm makes it possible to implement quantum memory in a liquid tetracyanoethylene solution with a sufficiently long decoherence time ( $\sim 2 \mu s$ ). It must be longer than the time it takes to transmit information over the channel. A time on the order of several microseconds is sufficient for storing information on stationary qubits.

### Введение

Одной из самых актуальных проблем создания квантового компьютера является поиск физических систем, которые можно было бы использовать в качестве элементов квантовой памяти. В квантовой информатике важнейшее значение имеет то, насколько долго кубиты сохраняют когерентность. Чем больше время когерентности, тем дольше хранится информация в квантовой памяти. Связанные с этими взаимодействиями потери квантовой информации называются "декогеренцией". Возможность манипулирования спиновой системой таким способом, при котором минимизируется вредное взаимодействие с окружением, позволяет сохранять квантовые состояния длительное время. Одним из способов борьбы с декогеренцией является воздействие достаточно коротких и сильных импульсов электромагнитного поля.

### Сигнал свободной индукции тетрацианоэтилена

Тетрацианоэтилен (TCNE) представляет собой органическое соединение с формулой C<sub>2</sub>(CN)<sub>4</sub>. Это бесцветное твёрдое вещество, важный член цианоуглеродов. Из-за своей планарности и способности принимать электроны TCNE используется для получения множества органических сверхпроводников, обычно в качестве одноэлектронного окислителя органического донора электронов. При окислении данного соединения электронная плотность одного неспаренного электрона со спином S = 1/2 равномерно распределена между 4 ядрами азота <sup>14</sup>N с ядерным спином I = 1. Все ядра азота в данном соединении можно считать магнитно-эквивалентными. Измерения проводились в жидком растворе, поэтому анизотропная часть сверхтонкого взаимодействия электрона с ядрами не учитывалась. Известно [1], что в жидких растворах нитроксильных радикалов она усредняется в результате различных вращательных движений и не даёт вклад в форму спектра.

Сигнал свободной индукции (ССИ) от ТСNЕ представляет собой биения. Это связано с тем, что после действия инициализирующего первого импульса в плоскости *ху* прецессируют ансамбли спинов, частоты которых различаются кратно. Данную прецессию удобно рассматривать в системе координат, вращающейся со средней частотой [2–4]. В данной системе координат одна половина спинов будет вращаться в плоскости *ху* против часовой стрелки, а другая половина – против. Статистические веса этих ансамблей соотносятся как коэффициенты 1:4:10:16:19:16:10:4:1. На рис. 1 показана зависимость пиков ССИ от времени после подачи одного сверхвысокочастотного (СВЧ) импульса длительностью 40 нс.



Рис. 1. Экспериментальная зависимость сигнала ССИ после действия одного СВЧ-импульса. Пунктирная линия – экспоненциальная зависимость спада амплитуды биений за счёт механизма поперечной релаксации с характерным временем *T*<sub>2</sub>.

Оценённое время поперечной релаксации  $T_2$  методом аппроксимации амплитуд биений моноэкспоненциальной зависимостью в виде  $B\exp[-t/T_2]$ , где B – величина первого пика, составило примерно 1250 нс.

## Пики биений как ячейки разрядов квантовой памяти

В ССИ пики биений можно использовать для хранения значения разряда двоичного числа. Максимальное число биений даёт максимальный разряд числа и, следовательно, максимальное значение числа для хранения в квантовой памяти. На практике наблюдаемое число пиков биений ограничивается временами релаксации системы, в данном случае временем фазовой релаксации [5, 6]. Фазовая релаксация также известна как поперечная релаксация и характеризуется временем  $T_2$ . Поперечная релаксация – это экспоненциальный по времени процесс разупорядо-



**Рис. 2.** Сигналы ССИ от различных "решёток" сверхтонкой структуры, сформированные взаимодействием электрона с 2, 3, 4 и 5 эквивалентными ядрами азота со статистическими весами в спектре ЭПР (данные не указаны) 1:2:3:2:1, 1:3:6:7:6:3:1, 1:4:10:16:19:16:10:4:1, 1:5:15:30:45:51:45:30:15:5:1, соответственно.



Рис. 3. Моделирование ССИ после действия инициализирующего  $\pi/2$ -импульса (серый прямоугольник). Длительность временного интервала одного пика биений в качестве одного разряда обозначена параметром  $t_s$ . Эти интервалы помечены чёрными отрезками. Длительность межсигнальных интервалов обозначена параметром  $t_d$ , это интервалы между отрезками. Ниже отрезков приведены значения разряда. Данный сигнал соответствует числу 111111111.

чивания векторов суммарной намагниченности по фазе (дефазировки) после применения СВЧ-импульса. Она описывает процессы временных и случайных взаимодействий электронных спинов, приводящие к потере фаз и общей потери сигнала в их непосредственной среде (молекулах). Продольная релаксация определяет установление равновесия между спиновой системой и остальными молекулярными степенями свободы (решёткой). Её называют временем спин-решёточной релаксации *T*<sub>1</sub>. В данной работе лимитирующим процессом для операций квантовой информатики является поперечная релаксация.

Было проведено численное моделирование ССИ для различных видов расщеплений за счёт сверхтонкого взаимодействия. В качестве примера рассчитаны ССИ для случаев СТВ неспаренного электрона с 2, 3, 4, 5 эквивалентными ядрами азота <sup>14</sup>N (рис. 2). Видно, что по мере увеличения числа компонент сверхтонкой структуры, плотность пиков биений уменьшается и увеличиваются интервалы между этими пиками. С одной стороны, это увеличивает плотность записи информации. Но, с другой стороны, затрудняет применение необходимых импульсов в этих временных интервалах.

При выборе минимального по амплитуде сигнала оптимальным будем считать пик, чья амплитуда не меньше приблизительно 10% амплитуды самого первого. При этом, в качестве первого пика, т.е. первого разряда числа, выбирался самый первый видимый пик после действия  $\pi/2$ -импульса ( $t \approx 0$ ). Этот спад имеет форму половины пика биения и должен быть всегда. Так как для кодирования числа используются пики биений, важно точно определить их временную длительность и интервалы между ними. Для TCNE межсигнальный интервалы  $t_d = 100$  нс, длительность сигнала  $t_s = 130$  нс. Интервалы для наблюдения значений регистра числа с количеством разрядов N даются парой

$$\left(\frac{t_{\rm s}}{2} + \left(t_{\rm d} + t_{\rm s}\right) \times \left(i - 1\right) + t_{\rm d}; \frac{t_{\rm s}}{2} + \left(t_{\rm d} + t_{\rm s}\right) \times i\right), i \in [1...N].$$
(1)

Присутствие сигнала биения в этом интервале соответствует значению "1" в соответствующем *i*-ом разряде, его отсутствие – значению "0" в разряде. Интервалы между наблюдениями пиков

$$\left(\frac{t_{s}}{2} + (t_{d} + t_{s}) \times (i-1); \frac{t_{s}}{2} + (t_{d} + t_{s}) \times (i-1) + t_{d}\right), i \in [1...N]. (2)$$

Межсигнальные интервалы будут использоваться для подачи импульсов градиентного поля и импульсов антиградиентного поля. На рис. 3 показаны чёрными линиями интервалы наблюдения.

### Градиентный и антиградиентный импульсы

Для обнуления сигнала в заданном интервале наблюдения необходимо подать импульс градиентного поля в межсигнальном интервале перед сигналом. Градиентный импульс представляет собой неоднородное магнитное поле, меняющееся монотонно вдоль одного направле-



**Рис. 4.** Схематичное изображение трёх режимов внешнего магнитного поля для регистрации сигналов TCNE. а Постоянное магнитное поле;  $\boldsymbol{\delta}$  градиентный импульс магнитного поля; в антиградиентный импульс магнитного поля.

ния в пространстве (рис. 4б), в отличие от постоянного магнитного поля (рис. 4а).

В жидком растворе TCNE все ансамбли электронных спинов, прецессирующих с частотой  $\omega$ , расположены равномерно случайно в пространстве. При этом предполагалось, что за несколько микросекунд времени действия всей импульсной последовательности молекулы TCNE в жидком растворе не сдвигаются на расстояние, приводящее к заметному отклонению в величине  $\delta(z)$ . Градиентный импульс меняет зеемановскую частоту прецессирующего вокруг оси *z* электронного спина в радикале TCNE на величину  $\delta(z)$ , которая зависит от резкости гра-



**Рис. 5.** Моделирование сигнала TCNE под действием импульса градиентного поля (чёрный прямоугольник) и антиградиентного поля (штрихованный прямоугольник) на примере числа 1010101010 при различных  $\delta(L)$ : **a**  $\delta(L) = 0.01\Delta$ ; **b**  $\delta(L) = 0.065\Delta$ ; **b**  $\delta(L) = 0.1\Delta$ ; **r**  $\delta(L) = \Delta$ .

диента и положения на оси z. В результате все ансамбли электронных спинов прецессируют с частотой  $\omega + \delta$ , где δ никак не коррелирует с ω. Это приводит к нарушению соотношения набираемых фаз "быстрых" и "медленных" спинов в ходе прецессии в плоскости xy. Все биения после действия градиентного импульса исчезают. Для восстановления сигнала в заданном интервале наблюдения необходимо подать импульс антиградиентного поля в межсигнальном интервале перед сигналом. Импульс антиградиентного поля по сути является тем же импульсом градиентного поля, но направленным в противоположную сторону, вдоль -z (рис. 4c). Он меняет частоту прецессии электронных спинов на величину –б(z). Это приводит к восстановлению соотношения набираемых фаз "быстрых" и "медленных" спинов в ходе прецессии в плоскости ху к тому соотношению, какое было до подачи градиентного импульса. Сигнал ССИ восстанавливается. Однако это происходит при условии одинаковой длительности действия градиентного и антиградиентного импульсов.

Далее было проведено моделирование сигнала при различной резкости градиента и антиградиента магнитного поля на примере числа 1010101010 (рис. 5). Градиентный импульс магнитного поля должен существенно менять зеемановскую частоту прецессии спинов. Это необходимо, чтобы нарушить синфазность прецессии различных подансамблей спинов, соответствующих компонентам СТВ спектра ЭПР. Как минимум это изменение частоты должно быть порядка величины СТВ, чтобы спины выходили за пределы своей компоненты СТВ. Такое изменение частот прецессии приводит к расфазировке и сигнал исчезает. Антиградиентный импульс должен менять частоту прецессии спинов обратно, к прежней величине, которая была до действия градиентного импульса. Резкость оценивалась соотношением ширины спектра ЭПР тетрацианоэтилена  $\Delta$  и изменением градиентного поля  $\delta$  в пределах линейных размеров *L* образца. Видно, что при величине  $\delta(L) \approx \Delta$  достигается исчезновение сигнала в регистрах со значением "0".

### Кодирование ССИ

Разработанный алгоритм построения импульсных последовательностей градиентного и антиградиентного поля был применён в эксперименте. Для кодирования информации в виде двоичного числа был использован жидкий раствор тетрацианоэтилена.



Рис. 6. Экспериментальная зависимость и теоретическая зависимость сигнала свободной индукции TCNE в рабочем интервале времени от 0 до 2400 нс. Временные интервалы для хранения значения разряда помечены чёрными отрезками. Ниже отрезков приведены значения разряда.

С целью проведения кодирования на кварцевую трубку диаметром 5 мм были намотаны градиентные катушки по типу обратных катушек (антикатушек) Гельмгольца. При протекании кратковременного импульсного тока катушки формируют градиент магнитного поля, который позволил "размазать" электронную спиновую когерентность. Анти-катушка Гельмгольца состояла из двух витков медной проволоки диаметром 0.05 мм. Для удобства согласования катушек и генератора полное сопротивление провода подбирали близким 50 Ом. Толщина проволоки выбиралась с одной стороны достаточно малой, чтобы не портить распределение СВЧ в резонаторе и, с другой стороны, подходящей для протекания тока с генератора. В трубку помещалась ампула диаметром 2 мм с раствором TCNE. Измерения проводились на импульсном ЭПР-спектрометре Elexsys E580 (Bruker) в Х-диапазоне частот (9.8 ГГц). Измерения проводились с использованием диэлектрического резонатора ER4118X-MD5W1 (Bruker). Градиентные импульсы генерировались генератором импульсов произвольной формы Keysight 33622A. Генератор синхронизировался с СВЧ-импульсами через программатор PAtternJet II (Bruker). Во всех экспериментах результат записывали с использованием 4-шагового фазового цикла.

Следует отметить, что для "размазывания" спиновой когерентности применялись импульсы градиента магнитного поля положительной полярности. Для того, чтобы "восстановить" когерентность применялись импульсы градиента магнитного поля обратной полярности (антиградиентный импульс). Длительность импульсов градиента магнитного поля равнялась 100 нс.

Все измерения проводились при комнатной температуре. Измерения при более низких температурах до точки замерзания не давали особого отличия в сигнале. После точки замерзания сигналы ССИ исчезают, так как появляется анизотропия СТВ в спектре ЭПР.

Далее приведены примеры кодирования некоторых двоичных чисел. Для расстановки градиентных и антиградиентных импульсов использовался специально разработанный алгоритм. В качестве примеров были выбраны числа 0000000010 (в десятичной системе исчисления это 2), 0111000010 (450), 1010010000 (656), 1111011111 (991). Выбор таких чисел обусловлен небольшим количеством единиц, большим количеством нулей, а также разнообразным положением единиц. Это важно для проверки надёжности восстановления биений импульсным антиградиентом независимо от положения разряда. На рис. ба-d показаны закодированные по алгоритму числа в виде пиков биений, а также их моделирование.

Из рис. 6 видно, что комбинация градиентных и антиградиентных импульсов позволяет успешно кодировать в экспериментальном сигнале ССИ радикала TCNE двоичные числа. Качество сигналов никак не меняется в зависимости от выставляемых значений разрядов и их положений. Это свидетельствует об эффективном действии градиентных и антиградиентных импульсов, о достаточной величине градиента в пределах размеров образца. Экспериментальные сигналы легко воспроизводятся моделированием, что говорит о хорошем соответствии выбранной теоретической модели и её надёжности. Более подробную информацию можно найти в работе [7].

### Выводы

В работе показано, что жидкий раствор TCNE при комнатной температуре может быть использован в качестве квантовой памяти для хранения двоичных чисел с максимальной разрядностью порядка 10. Разработан алгоритм построения последовательностей импульсов магнитного поля для наблюдения наперёд заданной последовательности сигналов в виде пиков ССИ. Написана программа в среде Mathematica для расчёта сигнала ССИ под действием градиентных и антиградиентных импульсов. Численное моделирование подтверждает работоспособность алгоритма для кодирования двоичных чисел в сигнале ССИ.

Тетрацианоэтилен является относительно простым для синтеза и безвредным химическим соединением. Он может выступать в роли модельной системы и в виду относительно недолгой жизни анион-радикала глобального практического интереса не представляет. Однако, развитие данной технологии кодирования информации в виде двоичных чисел в сигнале ССИ перспективно для синтеза новых материалов квантовой памяти.

### Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-72-10063, https://rscf.ru/project/22-72-10063/. Авторы выражают благодарность В. И. Морозову за предоставленный образец ТСNE. Эксперименты были выполнены на базе коллективного спектро-аналитического Центра физико-химических исследований строения, свойств и состава веществ и материалов ФИЦ КазНЦ РАН.

### Литература

- 1. Пармон В.Н., Жидомиров Г.М., Кокорин А.И.: Стабильные бирадикалы. С.240. М.: Наука 1980.
- 2. Hahn E.L.: Phys. Rev. 80, 580-594 (1950)
- 3. Bloch F.: Phys. Rev. 70, 460-473 (1946)
- Салихов К.М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д.: Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск: Наука 1976.
- 5. Gerasimov K.I., Moiseev S.A., Morosov V.I., Zaripov R.B.: Phys. Rev. A90, 4, 042306 (2014)
- Gerasimov K.I., Moiseev S.A., Zaripov R.B.: Appl. Magn. Reson. 48, 795–804 (2017)
- 7. Зарипов Р.Б., Хайрутдинов И.Т.: Письма в ЖЭТФ **118**, 11, 826–833 (2023)

# Сходства и различия во влиянии диполь-дипольного и обменного взаимодействий на форму спектра ЭПР разбавленных растворов парамагнитных частиц

## К. М. Салихов

Лаборатория спиновой физики и спиновой химии

Согласно новой парадигме спинового обмена в разбавленных растворах парамагнитных частиц вклады обменного (OB) и диполь-дипольного (ДД) взаимодействий в парамагнитную релаксацию не просто складываются. Например, ДД при высоких концентрациях спинов может вызвать коллапс неоднородно уширенного спектра в однородную лоренцевскую линию, аналогично спиновому обмену. Но в отличие от спинового обмена, в случае ДД после коллапса спектр демонстрирует не сужение, а ещё большее концентрационное уширение. В этой работе показано, что учёт вклада ДД в перенос спиновой когерентности между частицами позволяет более точно определять скорость спинового обмена и, в итоге, скорость бимолекулярных столкновений молекул из анализа формы спектров ЭПР.

# Similarities and differences in the effect of dipole-dipole and exchange interactions on the shape of the EPR spectrum of dilute solutions of paramagnetic particles

## K. M. Salikhov

Laboratory of spin physics and spin chemistry

According to the new paradigm of spin exchange in dilute solutions of paramagnetic particles, the contributions of exchange and dipole-dipole (DD) interactions to paramagnetic relaxation do not just add up. For example, DD at high concentrations of spins can cause the collapse of an inhomogeneously broadened spectrum into a homogeneous Lorentz line, similar to spin exchange. But unlike spin exchange, in the case of DD after collapse, the spectrum shows not a narrowing, but an even greater concentration broadening. In this work, it is shown that taking into account the contribution of DD to the transfer of spin coherence between particles makes it possible to more accurately determine the rate of spin exchange and, as a result, the rate of bimolecular collisions of molecules from the analysis of the shape of EPR spectra

## Введение

Диполь-дипольное взаимодействие между спинами неспаренных электронов парамагнитных частиц в разбавленных растворах даёт вклад в парамагнитную релаксацию продольной и поперечной компонент намагниченности спинов. Сегодня широко распространено ошибочное представление, что при регистрации спектра ЭПР в разбавленных невязких растворах в условиях линейного отклика ДД между спинами проявляется только как дополнительное уширение резонансных линий. Эта парадигма подробно изложена во многих книгах (см., например, [1]).

Описанное выше проявление ДД принципиально отличается от проявления ОВ, которое включается при случайных столкновениях двух парамагнитных частиц. В ходе столкновений происходит изменение состояния спинов обеих частиц, этот процесс называют спиновым обменом. Спиновый обмен вызывает так называемое обменное уширение линий ЭПР, так что ДД и ОВ аддитивно уширяют резонансные линии спектра. Оба взаимодействия дают вклады в уширение линий спектра, которые увеличиваются с ростом концентрации спинов.

Но спиновый обмен приводит ещё к нескольким замечательным эффектам, которых нет в общепринятой парадигме проявления диполь-дипольного взаимодействия [2–4]:

- Спиновый обмен вызывает сдвиг резонансных частот спектра ЭПР.
- Каждая резонансная линия в наблюдаемом спектре поглощения ЭПР принимает смешанную форму, представляет собой сумму лоренцевой линии поглощения и лоренцевой линии дисперсии [5].

- Спиновый обмен, а именно перенос спиновой когерентности от партнёра по столкновению ("отдача" спиновой когерентности), приводит к коллапсу всего неоднородно уширенного спектра в однородноуширенную линию.
- В условиях коллапса спектра проявляется эффект обменного сужения спектра при дальнейшем росте концентрации спинов.

Большая разница в теоретическом предсказании проявлении ОВ и ДД в форме спектров вызывает удивление, так как ДД также содержит слагаемое, которое вызывает взаимный переворот двух спинов аналогично ОВ. Детальный анализ проблемы показал [6–8], что распространённая парадигма проявления ДД в разбавленных невязких растворах парамагнитных частиц является заблуждением. Это заблуждение стало результатом пренебрежения эффекта "отдачи квантовой когерентности" от партнёра в случае диполь-дипольного взаимодействия (см., напр. [1] уравнение (VIII.35, VIII.36)). А именно такая отдача приводит к "коллапсу" спектра и другим эффектам в случае спинового обмена [2–4].

Кинетические уравнения с учётом эффекта "отдачи" и для ДД взаимодействия были получены мной и представлены в [6] и подробно изложены также в [2, 3, 8, 9]. Для конкретной двухчастотной модели эти уравнения будут приведены в следующем разделе.

С помощью этих кинетических уравнений в условиях линейного отклика спинов на достаточно слабое микроволновое поле был проведён детальный анализ спектров ЭПР [4, 8, 10]. Однако в этих работах основное внимание было уделено спиновому обмену. Анализ спектров ЭПР в широком интервале концентраций спинов был проведён только для ситуации, когда можно пренебречь вкладом ДД спинов. С учётом вклада ДД детальные расчёты были проведены только в случае сравнительно низких концентраций спинов, когда скорость переноса спиновой когерентности ("отдачи" когерентности от партнёра) гораздо меньше расщепления линий поглощения индивидуальных частиц при бесконечно малой концентрации спинов.

В этой работе для модельной системы проведён детальный анализ формы спектра ЭПР, получаемый в условиях линейного отклика, с учётом вкладов ОВ и ДД между парамагнитными частицами. Проанализирована роль ДД и ОВ в формировании различных эффектов в форме спектра ЭПР при изменении концентрации парамагнитных частиц и вязкости растворителя. Получены результаты, которые описывают концентрационное уширение и сдвиги линий спектра в области низких концентраций частиц, "коллапс" неоднородно уширенного спектра ЭПР в однородно уширенную линию и концентрационную зависимость ширины спектра в условиях "коллапса" спектра.

Данная работа дополняет опубликованную ранее статью [4], в которой был представлен анализ формы спектра ЭПР для этой же модельной системы частиц с двумя резонансными частотами. Но в той работе детальный анализ формы спектра был проведён при предположении, когда вкладом ДД в парамагнитную релаксацию спинов неспаренных электронов парамагнитных частиц можно пренебречь по сравнению со вкладом ОВ в ходе бимолекулярных столкновений частиц.

## Модель и соответствующие кинетические уравнения для намагниченности спинов

Рассмотрим разбавленный раствор стабильных радикалов в невязком растворителе. Предположим, что неспаренный электрон имеет контактное сверхтонкое взаимодействие (СТВ) с магнитным ядром со спином I = 1/2. Например, это может быть <sup>15</sup>N нитроксильный радикал, если пренебречь СТВ с протонами.

Спин-гамильтониан радикала выберем в виде (считаем  $\hbar = 1$ , все частоты ниже даны в единицах индукции магнитного поля)

$$\mathscr{H} = \omega_0 S_z + a S_z I_z . \tag{1}$$

Здесь  $\omega_0 = \gamma B_0/\hbar$  – зеемановская частота неспаренного электрона, *а* – изотропная константа сверхтонкого взаимодействия.

В такой ситуации ансамбль радикалов можно разбить на два подансамбля радикалов, в которых спин магнитного ядра имеет проекцию на направление внешнего постоянного магнитного поля  $\mathbf{B}_0$ , равную m = +1/2 или m = -1/2. Обозначим макроскопическую парциальную намагниченность указанных подансамблей спинов как векторы:

$$M_1 = \{M_{1x}, M_{1y}, M_{1z}\}, M_2 = \{M_{2x}, M_{2y}, M_{2z}\} .$$
(2)

 $M_1$  – это сумма намагниченности спинов в подансамбле с частотой прецессии  $\omega_0 + a/2$ , вектор  $M_2$  – намагниченность спинов с частотой  $\omega_0 - a/2$ .

Для регистрации стационарного спектра ЭПР используется постоянное магнитное поле  $\mathbf{B}_0 || z$ , направление которого выбирается за ось квантования спинов, и перпендикулярное циркулярно поляризованное микроволновое поле  $\mathbf{B}_1$  ( $B_1 \cos(\omega t)$ ,  $B_1 \sin(\omega t)$ , 0} с несущей частотой  $\omega$ .

Если спин-спиновым взаимодействием между радикалами пренебречь, то для каждого подансамбля спинов парциальную намагниченность можно описать уравнениями Блоха. Тогда наблюдаемый спектр ЭПР будет суммой двух лоренцевых линий поглощения с резонансными частотами  $\omega_0 + a/2$  и  $\omega_0 - a/2$ . Ширина линий будет определяться временем  $T_2$  релаксации поперечных компонент намагниченностей подансамблей спинов с заданной частотой.

При бимолекулярных столкновениях радикалов включается гейзенберговское обменное взаимодействие. Это приводит к нескольким хорошо известным эффектам:

Благодаря спиновому обмену сокращается время жизни спинов в заданном состоянии. Это проявляется как дополнительное уширение линий спектра ЭПР. Это называется обменным уширением спектров ЭПР [2].

Происходит обмен спиновыми состояниями и обмен парциальными намагниченностями между разными

подансамблями спинов. Достаточно быстрый обмен поперечными компонентами намагниченности (обмен спиновой когерентности) проявляется как коллапс всего неоднородного спектра ЭПР в одну однородно уширенную линию. При достаточно большой скорости спинового обмена проявляется так называемое обменное сужение спектра [2–4].

Спин-спиновое ДД между радикалами также вызывает изменения формы спектра ЭПР при изменении концентрации парамагнитных частиц в растворе.

Для анализа концентрационной зависимости формы спектров ЭПР надо использовать кинетические уравнения для намагниченности спинов [2–4]. Вклады ОД и ДД в кинетические уравнения в типичных условиях ЭПР экспериментов с растворами свободных радикалов могут быть выражены через скорости переноса спиновой когерентности в единицах 1/с формулами (см. [2–4, 8, 10–12]):

Скорость спинового обмена равна

$$V_{\rm ex} = K_{\rm ex}C = 8\pi r_{\rm ex}DC , \qquad (3)$$

где  $r_{\rm ex}$  – эффективный радиус элементарного акта спинового обмена при столкновении двух радикалов, D – коэффициент диффузии радикалов, C – концентрация радикалов. Для нитроксильных радикалов реализуется случай сильного обменного взаимодействия и величина эффективного радиуса спинового обмена оценивается как  $r_0/2$ , где  $r_0$  равна сумме ван дер-ваальсовых радиусов двух сталкивающихся радикалов. В этом случае скорость спинового обмена оказывается равной

$$V_{\rm ex} = 7.5 \, 10^5 r_0 D_0 C \, (1/c) \, . \tag{4}$$

Здесь радиус столкновения двух частиц  $r_0$  выражен в единицах  $10^{-8}$  см и коэффициент диффузии частиц  $D_0$  выражен в единицах  $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, концентрация спинов выражена в мМ/л.

Скорость переноса спиновой когерентности выделенному спину от всех остальных спинов системы благодаря ДД даётся уравнением (5)

$$V_{\text{sct,dd}} = 1/T_{\text{sct,dd}} \approx 0.96 \, 10^5 C / (r_0 \ D_0) \equiv K_{\text{dd}} C ,$$
  

$$K_{\text{dd}} = 0.96 \, 10^5 / (r_0 D_0) \ (1/c) .$$
(5)

В ЭПР-спектроскопии удобно выразить  $V_{\text{set,dd}}$  в единицах индукции магнитного поля, например, в гауссах. Для этого надо разделить уравнения (4, 5) на гиромагнитное отношение для электрона. В результате получаем  $V_{\text{ex}}$  и  $V_{\text{set,dd}}$  в гауссах

$$V_{\rm ex} = 0.04 r_0 D_0 C \ (\Gamma c) ,$$
  
$$V_{\rm sct,dd} = 0.005 C / (r_0 D_0) .$$
(6)

Например, если  $r_0 = 5$ ,  $D_0 = 1$ , C = 1 мМ/л, то  $V_{\rm ex} = 0.2$  Гс,  $V_{\rm sct,dd} = 0.001$  Гс. В этом случае вклад диполь-дипольного взаимодействия в перенос спиновой когерентности выделенному спину от остальных спинов пренебрежимо мал по сравнению с вкладом обменного взаимдействия. Однако повышение вязкости в десять раз выравнивает вклады этих взаимодействий в перенос спиновой когерентности.

Для рассматриваемой двухчастотной модели кинетические уравнения для подансамблей спинов  $M_1$ ,  $M_2$  (2) в условиях линейного отклика системы во вращающейся системе координат имеют вид [2–4]:

$$\partial M_1^{-}/\partial t = -i(\omega_0 + a/2 - \omega)M_1^{-} - M_1^{-}/T_2 - (K_{ex}C/2 + (7/4)K_{dd}C)M_1^{-} + (1/2)(K_{ex}C - K_{dd}C)M_2^{-} - i\omega_1M_0/2 ,$$
  

$$\partial M_2^{-}/\partial t = -i(\omega_0 - a/2 - \omega)M_2^{-} - M_2^{-}/T_2 - (K_{ex}C/2 + (7/4)K_{dd}C)M_2^{-} + (1/2)(K_{ex}C - K_{dd}C)M_1^{-} - i\omega_1M_0/2 .$$
(7)

Здесь введены дополнительные обозначения:  $\omega_1 = \gamma B_1 - ча$  $стота Раби для микроволнового поля, <math>T_2$  – время поперечной релаксации спинов индивидуальных парамагнитных частиц.

При записи этих уравнений учтено, что в условиях линейного отклика продольная компонента векторов намагниченности не изменяется и сохраняет равновесное значение  $M_0$ . В этом случае удобнее записать уравнения не для декартовых координат векторов намагниченности  $M_x$ ,  $M_y$ , а лучше использовать величины  $M_x - iM_y$ . Поэтому кинетические уравнения (7) написаны именно для величин

$$M_1^- \equiv M_{1x} - iM_{1y}; M_2^- \equiv M_{2x} - iM_{2y} .$$
(8)

Уравнения (7) можно переписать в компактной форме. Введём вектора

$$m_0 = \{M_0/2, M_0/2\}; m = \{M_1^-, M_2^-\}$$
.

Для более компактной записи формул, введём некоторые новые переменные:

$$W = 1/T_2 + K_{\rm ex}C/2 + (7/4)K_{\rm dd}C$$
,

для вклада ОВ и ДД в декогеренцию спинов;

$$W_{\rm t} = (1/2)(K_{\rm ex}C - K_{\rm dd}C) , \qquad (9)$$

для вклада ОВ и ДД в перенос спиновой когеренции; тогда уравнение (7) можно записать как

$$\partial m / \partial t = Lm - i\omega_{1}m_{0} ,$$

$$L = \begin{cases} -i\left(\omega_{0} + \frac{1}{2}a - \omega\right) - W & W_{t} \\ W_{t} & -i\left(\omega_{0} - \frac{1}{2}a - \omega\right) - W \end{cases} .$$
(10)

## Расчёт формы спектра ЭПР

В типичном ЭПР-эксперименте регистрируется величина, пропорциональная *у*-компоненте намагниченности спинов

$$J_{\rm epr} \sim M_{1y} + M_{2y} = \operatorname{Im}[M_1^- + M_2^-] . \tag{11}$$

Для расчёта намагниченности спинов в стационарном режиме надо решить (10) при условии

$$\partial m/\partial t = 0 . (12)$$

В результате получаем

$$M_1^{-} = -i\omega_1 M_0 \left( 1 - 2W_t / R \right) / (2W + R + 2i(\omega_0 - \omega)) ,$$
  

$$M_2^{-} = -i\omega_1 M_0 \left( 1 + 2W_t / R \right) / (2W - R + 2i(\omega_0 - \omega)) .$$
(13)

Здесь  $R = (-a^2 + 4W_t^2)^{1/2}$ .

Форма спектра ЭПР задаётся величиной проекции суммарной намагниченности на ось y (см. (11)). Таким образом, спектр ЭПР представляет сумму двух резонансных линий

$$J_{1\rm epr} = -\rm{Im}[M_1^-] \ \ M \ \ J_{2\rm epr} = -\rm{Im}[M_2^-] \ . \tag{14}$$

### Анализ формы спектра ЭПР

Приведённые выше выражения формы линий в спектре ЭПР показывают, что характерным параметром задачи является соотношение скорости переноса выделенному спину спиновой когерентности от партнёров по взаимодействию и расщепления (*a*) двух резонансных линий спектра

$$q \equiv 2|W_{\rm t}|/a \ . \tag{15}$$

## Сравнительно медленный перенос спиновой когерентности

В случае сравнительно медленного переноса спиновой когерентности, когда *q* < 1, из (13, 14) имеем

$$J_{\rm lepr} = \omega_{\rm l} (M_0/2) \frac{W + p_{\rm d} (\omega_0 + R_0/2 - \omega)}{W^2 + (\omega_0 + R_0/2 - \omega)^2},$$

$$J_{\rm 2epr} = \omega_{\rm l} (M_0/2) \frac{W - p_{\rm d} (\omega_0 - R_0/2 - \omega)}{W^2 + (\omega_0 - R_0/2 - \omega)^2},$$

$$R_0 = (a^2 - 4W_{\rm t}^2)^{1/2},$$

$$p_{\rm d} = 2W_{\rm t}/R_0.$$
(16)

Из этих формул видно, что при сравнительно медленном переносе когерентности между спинами, когда

$$|K_{\rm ex}C - K_{\rm dd}C| \le |a| , \qquad (17)$$

есть две резонансные линии. Эти линии (16) имеют следующие характеристики.

1. Резонансные частоты (16) равны  $\omega = \omega_0 \pm R_0/2$ . Расщепление между двумя резонансами равно  $R_0$ . Это расщепление уменьшается с ростом скорости,  $W_t$ , переноса спиновой когерентности. В этом случае, две резонансные линии симметрично сближаются к центру тяжести спектра. 2. Обе линии имеют одинаковую ширину, их полуширина на половине высоты линии поглощения равна

$$W = 1/T_2 + K_{\rm ex}C/2 + (7/4)K_{\rm dd}C .$$
<sup>(18)</sup>

3. Оба резонанса (16) имеют смешанную форму. Они являются суммой симметричной кривой поглощения (лоренцевой линии поглощения) и асимметричной кривой дисперсии (лоренцевой линии дисперсии).

4. Низкополевая и высокополевые линии спектра имеют вклады дисперсии с разными знаками. Величина вклада дисперсии задаётся параметром

$$p_{\rm d} = (K_{\rm ex}C - K_{\rm dd}C)/(a^2 - (K_{\rm ex}C - K_{\rm dd}C)^2)^{1/2} .$$
(19)

Отметим, что при  $R_0 \rightarrow 0$ ,  $p_d \rightarrow \infty$ , вклад дисперсии в смешанную форму линий стремится к бесконечности. 5. Если спиновый обмен вносит основной вклад в скорость переноса спиновой когерентности, то есть  $K_{\rm ex}C > K_{\rm dd}C$ , то в низкополевую компоненту  $J_{\rm lepr}$  (16) дисперсия входит с положительным знаком, а в высокополевую компоненту  $J_{\rm 2epr}$  дисперсия входит с отрицательным знаком. Знаки вкладов дисперсии изменяются на противоположные, если основной вклад в перенос когерентности вносит диполь-дипольное взаимодействие, то есть  $K_{\rm ex}C < K_{\rm dd}C$ .

6. При достижения условия |q| = 1, когда скорость переноса спиновой когерентности между спинами благодаря обменному взаимодействию при бимолекулярных столкновениях и диполь-дипольному взаимодействию становится равной *a* (17), наступает коллапс спектра: спектр превращается в наложение двух резонансов с одинаковой частотой, равной частоте центра тяжести спектра.

7. Интегральные интенсивности обеих линий смешанной формы (16) совпадают.

#### Быстрый перенос спиновой когерентности

В случае быстрого переноса спиновой когерентности, когда |q| > 1,  $R \equiv (-a^2 + 4W_t^2)^{1/2}$  является вещественным числом, из (13, 14) имеем

$$J_{1epr} = \omega_1 (M_0/2) \frac{(1 - 2W_t/R)(W + R_0/2)}{(W + R/2)^2 + (\omega_0 - \omega)^2},$$

$$J_{2epr} = \omega_1 (M_0/2) \frac{(1 + 2W_t/R)(W - R_0/2)}{(W - R/2)^2 + (\omega_0 - \omega)^2}.$$
(20)

Из уравнений (20) видно, что в отличие от ситуации сравнительно медленного переноса спиновой когерентности (см., |q| < 1 (16)) при быстром переносе когерентности обе линии имеют одинаковую резонансную частоту,  $\omega_0 = \omega$ . Форма каждой линии уже не является смешанной, они описываются лоренцевой кривой поглощения, нет вклада дисперсии.

Согласно (20) две линии с одинаковой резонансной частотой имеют разную ширину. Их полуширины на половине высоты кривой поглощения равны, соответственно:

$$\Delta \omega_1 = W + R/2 = 1/T_2 + K_{\text{ex}}C/2 + (7/4)K_{\text{dd}}C + R/2 ,$$
  
$$\Delta \omega_2 = W - R/2 = 1/T_2 + K_{\text{ex}}C/2 + (7/4)K_{\text{dd}}C - R/2 .$$
(21)

В предельном случае q = 1, R = 0, в точке достижения условия коллапса спектра (ср. с (18)),

$$\Delta \omega_1 = \Delta \omega_2 = W . \tag{22}$$

Линии спектра (20) отличаются не только шириной. Они имеют ещё и разные знаки и разные интегральные интенсивности в зависимости от соотношения вкладов спинового обмена и диполь-дипольного взаимодействия в скорость переноса спиновой когерентности. Поэтому рассмотрим отдельно оба этих случая.

Приведём формы резонансных линий (20) и ширины линий (21) для двух возможных соотношений вклада спинового обмена и диполь-дипольного взаимодействия в перенос спиновой когерентности.

В случае, когда обменное взаимодействие при столкновениях даёт больший вклад в скорость переноса квантовой когерентности, то есть  $W_1 > 0$ , q >> 1, имеем

$$R \approx 2W_{\rm t} - a^2/(8W_{\rm t})$$
,  
 $2W_{\rm t}/R \approx 1 + a^2/(8W_{\rm t}^2)$ . (23)

Подставляя (23) в уравнения (20) и (21), получаем полуширину резонансных линий

$$\Delta \omega_1 \to 1/T_2 + K_{\rm ex}C + (5/4)K_{\rm dd}C ,$$
  
$$\Delta \omega_2 \to 1/T_2 + (9/4)K_{\rm dd}C + a^2/(8|W_{\rm t}|) .$$
(24)

В рассматриваемом случае быстрого переноса спиновой когерентности, амплитуды резонансных линий (20) и их интегральные интенсивности пропорциональны

$$J_{1\text{epr}} \sim 1 - 2W_t / R \approx -a^2 / (8W_t^2) < 0 ,$$
  
$$J_{2\text{epr}} \sim 1 + 2W_t / R \approx 2 > 0 .$$
(25)

Отсюда следует, что в случае быстрого переноса спиновой когерентности, при котором спиновый обмен даёт больший вклад, чем диполь-дипольное взаимодействие, происходит наложение двух лоренцевых линий поглощения (20). Основной вклад даёт узкая линия  $J_{2epr}$ , а широкая линия  $J_{1epr}$  с исчезающей интенсивностью с ростом  $W_t$  не складывается с узкой линией, а вычитается из неё.

Фактически  $J_{1 epr}$  – это линия излучения когерентного состояния спинов.

Отметим, что результаты (22–24) воспроизводят результаты, которые были получены в работе [4], в которой был проведён детальный анализ формы спектра для модельной системы с двумя частотами, в которой учитывался спиновый обмен, но вклад диполь-дипольного не рассматривался. Если положить  $K_{dd} = 0$ , то формулы (24) принимают вид

$$\Delta \omega_1 \to 1/T_2 + K_{\rm ex}C$$
,  
 $\Delta \omega_2 \to 1/T_2 + a^2/(8|K_{\rm ex}C|)$ . (26)

Отсюда видно, что основная резонансная линия  $J_{2epr}$  демонстрирует обменное сужение, с ростом скорости спинового обмена линия спектра не уширяется, а сужается.

В случае, когда диполь-дипольное взаимодействие даёт больший вклад в скорость переноса квантовой когерентности, т.е.  $W_t < 0$ , получаем, что две линии (20) меняются местами. С ростом *q* интенсивности и ширины резонансных линий принимают значения

$$J_{1\text{epr}} \sim 1 + 2|W_{\text{t}}|/R \approx 2 > 0 ;$$
  

$$J_{2\text{epr}} \sim 1 - 2|W_{\text{t}}|/R \approx -a^{2}/(8W_{\text{t}}^{2}) < 0 ,$$
  

$$\Delta\omega_{1} \rightarrow 1/T_{2} + (9/4)K_{\text{dd}}C + a^{2}/(8|W_{\text{t}}|) ,$$
  

$$\Delta\omega_{2} \rightarrow 1/T_{2} + K_{\text{ex}}C + (5/4)K_{\text{dd}}C .$$
(27)

Таким образом, при условии превосходства вклада диполь-дипольного взаимодействия в перенос спиновой когерентности, когда  $K_{dd} > K_{ex}$ , q < 0, согласно (27) имеем: 1. Линия спектра  $J_{1epr}$  описывает резонанс с большей шириной  $\Delta \omega_1$ . С ростом q интенсивность этой линии пропорциональна множителю  $k_1 \rightarrow 2 - 1/(2q^2)$ . При q >> 1получаем  $k_1 \rightarrow 2$ . Эта линия спектра даёт основной вклад с положительным знаком в наблюдаемый спектр ЭПР! 2. Линия спектра  $J_{2epr}$  описывает резонанс с меньшей шириной  $\Delta \omega_2$ . С ростом q интенсивность этой линии пропорциональна множителю  $k_2 \rightarrow -1/(2q^2)!$  При q >> 1эта линия даёт исчезающе малый отрицательный вклад в наблюдаемый спектр ЭПР. Это наблюдение было сделано в работе [7].

3. Диполь-дипольное взаимодействие вызывает коллапс спектра в однородно уширенные линии. Но в отличие от ситуации со спиновым обменом, даже в условиях очень быстрого переноса спиновой когерентности остаётся концентрационное уширение резонансных линий. Более того, именно в условиях быстрого переноса спиновой когерентности диполь-дипольное взаимодействие вызывает наибольшее концентрационное уширение резонансных линий.

#### Сводка результатов

Полученные выше результаты показывают, что трансформации формы спектров ЭПР зависят от соотношения вкладов обменного и диполь-дипольного взаимодействия в перенос спиновой когерентности от партнёра по взаимодействию. Вклады этих взаимодействий в уширение резонансных линий спектра складываются. Но их вклады в перенос спиновой когерентности от партнёра по взаимодействию не просто складываются: вклад дипольного взаимодействия оказывается сдвинутым по фазе на π.

Из уравнений (4) и (5) видно, что с ростом коэффициента диффузии молекул скорость переноса спиновой когерентности уменьшается как 1/D для диполь-дипольного взаимодействия, и эта скорость увеличивается пропорционально D для обменного взаимодействия.

Коэффициент диффузии обратно пропорционален вязкости раствора. В итоге получаем, что изменяя вязкость раствора, можно получить условия, при которых диполь-дипольное и обменное взаимодействие дают одинаковый по величине вклады в скорость переноса квантовой когерентности от партнёра по взаимодействию. Для этого в случае рассмотренной двухчастотной модели должно выполняться условие

$$K_{\rm ex}C - K_{\rm dd}C = 0 . \tag{28}$$

Используя оценки вкладов обменного взаимодействия (см. (4)) и диполь-дипольного взаимодействий (см. (5)), получаем условие для смены знака кинетического параметра, задающего скорость переноса спиновой когеренции

$$0.98/(r_0 D_0) = 7.5r_0 D_0 . (29)$$

Отсюда получаем оценку значения коэффициента диффузии, при котором выполняется условие смены знака кинетического параметра, который описывает перенос спиновой когерентности от спиновых партнёров по взаимодействию (знак кинетического коэффииента, описывающего отдачу когерентности при спин-спиновом взаимодействии):

$$D_0 = 0.36/r_0 . (30)$$

В этом случае, когда скорость отдачи спиновой когерентности равна нулю, диполь-дипольное и обменное взаимодействие при бимолекулярных столкновениях частиц будут проявляться следующим образом:

- резонансные линии уширяются;
- резонансные линии не содержат вклада дисперсии, каждая резонансная линия спектра будет описываться симметричной лоренцевой кривой поглощения;
- коллапса спектра не происходит, сохраняется неоднородное уширение спектра.

## Заключение

Проведённый анализ влияния диполь-дипольного взаимодействия на форму спектра ЭПР парамагнитных частиц в разбавленных растворах показывает, что это взаимодействие вызывает такого же типа характерные трансформации формы спектра ЭПР, как и обменное взаимодействие (спиновый обмен). Но есть и качественные отличия.

Оба механизма парамагнитной релаксации спинов вызывают уширение резонансных линий, причём их вклады суммируются. Поэтому кинетические параметры, которые описывают вклады диполь-дипольного и обменного взаимодействий в релаксацию фазы поперечной намагниченности спинов, суммируются [13].

Но эти взаимодействия совершенно по-разному вносят вклад в перенос спиновой когерентности от спиновпартнёров по взаимодействию. Вклады этих взаимодействий в перенос когерентности складываются в противофазе, они вычитаются.

Последнее обстоятельство открывает новые интересные возможности. Действительно, как уже отмечалось выше, вклады обменного и диполь-дипольного взаимодействия в кинетические параметры K<sub>ex</sub> и K<sub>dd</sub> противоположным образом зависят от вязкости раствора (или коэффициента диффузии D парамагнитных частиц),  $K_{ex} \sim D, K_{dd} \sim 1/D$ . Например, при охлаждении  $K_{ex}C$  уменьшается, а  $K_{dd}C$  увеличивается. В невязких растворах, при комнатных температурах для нитроксильных радикалов  $K_{\rm ex} >> K_{\rm dd}$ . При этих условиях скорость переноса когерентности при варьировании концентрации описывается положительным числом  $2W_{\rm t} = K_{\rm ex}C - K_{\rm dd}C$ . Повышая вязкость, можно добиться того, что эта скорость будет уменьшаться до нуля и она может стать отрицательной. Знак этого параметра изменяется при достижении условия равенства вкладов обменного и диполь-дипольного взаимодействий в скорость переноса когерентности. Смену знака K<sub>ex</sub> - K<sub>dd</sub> можно ожидать при  $D \approx 3 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с.

В этой ситуации интересно было бы поставить такой эксперимент. Регистрируем спектр ЭПР в невязком растворе с низкой концентрацией спинов, наблюдаем концентрацию вплоть до коллапса спектра. После этого начинаем повышать вязкость раствора. При этом величина  $K_{\rm ex} - K_{\rm dd}$  уменьшается, условие для коллапса спектра перестаёт выполняться, в спектре опять появляется неоднородное уширение. При дальнейшем повышении вязкости вновь может наступить коллапс спектра уже не за счёт спинового обмена, а за счёт диполь-дипольного взаимодействия.

Смена знака параметра ( $K_{\rm ex} - K_{\rm dd}$ ) при повышении вязкости раствора меняет знак дисперсионного вклада в смешанную форму резонансных линий спектра ЭПР. Если эта смена знака дисперсионного вклада проявляется в эксперименте, то это служит убедительным доказательством вклада обоих взаимодействий, обменного и диполь-дипольного, в парамагнитной релаксации спинов, в том числе в переносе спиновой когерентности в изучаемой системе.

Обычно основное внимание уделяют анализу зависимости формы спектра ЭПР от концентрации спинов. Но для более надёжного определения скорости спинового обмена из данных ЭПР спектров полезно иметь спектры при разных вязкостях.

Расширенный вариант этой статьи представлен в журнал Applied Magnetic Resonance.

### Благодарности

Я благодарен моим коллегам в КФТИ РАН за многочисленные обсуждения и поддержку. Эта работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

### Литература

- 1. Абрагам А.: Ядерный магнетизм. Москва: ИЛ, 1963.
- 2. Salikhov K.M.: Fundamentals of Spin Exchange. Story of a Paradigm Shift. Springer International Publishing, p. 265, 2019.
- 3. Салихов К.М.:УФН 189, 1017-1043 (2019)
- 4. Salikhov K.M.: Appl. Magn. Reson. 47, 1207-1228 (2016)
- Салихов К.М.: Природа несимметричной формы резонансных линий в спектрах электронного парамагнитного резонанса при наличии

спектральной диффузии. Аномальный "резонансный" отклик нерезонансных частиц. Казанский физико-техничесий институт им. Е. К. Завойского 2020. Ежегодник, стр. 28–34. Казань: ФИЦ КазНЦ РАН 2021.

- Салихов К.М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д.: Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск: Наука, стр. 342, 1976.
- 7. Галеев Р.Т., Салихов К.М.: Химическая физика 15, 48-64 (1996)
- 8. Salikhov K.M.: Appl. Magn. Reson. 38, 237-256 (2010)
- Салихов К.М.: Новая парадигма спинового обмена между парамагнитными частицами в разбавленных растворах и его проявления в спектрах ЭПР. Казанский физико-техничесий институт им. Е. К. Завойского. Ежегодник 2019, стр. 38–44. Казань: ФИЦ КазНЦ РАН 2020.
- 10. Salikhov K.M.: Appl. Magn. Reson. 49, 1417-1430 (2018)
- Салихов К.М.: Удивительные проявления спектральной диффузии в эффекте насыщения. Модельная система с двумя частотами. Казанский физико-техничесий институт им. Е. К. Завойского 2018. Ежегодник, стр. 38–41. Казань: ФИЦ КазНЦ РАН 2019.
- Бакиров М.М., Галеев Р.Т., Хайруждинов И.Т., Салихов К.М.: Влияние эффекта насыщения на спектр ЭПР нитроксильных радикалов в разбавленных растворах. Казанский физико-техничесий институт им. Е. К. Завойского 2018. Ежегодник, стр. 42–44. Казань: ФИЦ КазНЦ РАН 2019.
- Bales B.L., Bakirov M.M., Galeev R.T., Kirilyuk I.A., Kokorin A.I., Salikhov K.M.: Appl. Magn. Reson. 48, 1399–1445 (2017)

# ЭПР-исследование содержания оксида азота и меди в лобных долях и гиппокампе крыс после моделирования ишемического инсульта головного мозга

В. В. Андрианов, Л. В. Базан, Х. Л. Гайнутдинов

Отдел химической физики, лаборатория спиновой физики и спиновой химии

Проведён сравнительный экспериментальный анализ интенсивности продукции оксида азота (NO) и содержания меди в лобных долях мозга и гиппокампе самцов крыс линии Вистар после моделирования ишемии мозга. Моделирование ишемии осуществлялось перевязкой сонных артерий с последующим взятием из общей сонной артерии 3 мл крови. Регистрировали сигналы от тройных комплексов  $(DETC)_2$ -Fe<sup>2+</sup>-NO и комплекса Cu $(DETC)_2$ . На основе прямых измерений методом ЭПР-спектроскопии показано, что через сутки после моделирования ишемии в лобных долях. Содержание меди через сутки после моделирования ишемии в лобных долях. Содержание меди через сутки после моделирования ишемии в лобных долях снижалось в среднем в 3 раза, а в гиппокампе – в среднем на 20%. Таким образом, гипоксия головного мозга сопровождается не только уменьшением продукции NO, но и признаками ослабления антиоксидантной системы в гиппокампе и лобных долях, что дополнительно ухудшает функциональное состояние системы гомеостазиса.

# EPR study of the content of nitric oxide and copper in the frontal lobes and hippocampus of rats after modeling an ischemic stroke of the brain

### V. V. Andrianov, L. V. Bazan, Kh. L. Gainutdinov

Department of chemical physics, Laboratory of spin physics and spin chemistry

A comparative experimental analysis of the intensity of nitric oxide (NO) production and copper content in the frontal lobes of the brain and hippocampus of male Wistar rats after modeling of brain ischemia was carried out. Ischemia was simulated by ligation of the carotid arteries, followed by taking 3 ml of blood from the common carotid artery. Signals from triple complexes  $(DETC)_2$ -Fe<sup>2+</sup>-NO and Cu(DETC)<sub>2</sub> were recorded. Based on direct measurements by EPR spectroscopy, it was shown that a day after ischemia modeling, NO production in the hippocampus decreases by an average of 30% and there is a tendency to decrease NO in the frontal lobes. The copper content decreased by an average of 3 times in the frontal lobes a day after modeling ischemia, and by an average of 20% in the hippocampus. Thus, brain hypoxia is accompanied not only by a decrease in NO production, but also by signs of weakening of the antioxidant system in the hippocampus and frontal lobes, which further worsens the functional state of the homeostasis system.

## Введение

Оксид азота (NO) является химически высокореактивным свободным радикалом, который может выступать как в роли окислителя, так и в роли восстановителя [1]. Поэтому можно предположить, что эффекты NO в биологических тканях могут вызывать противоположные реакции. Он известен как одна из важнейших сигнальных молекул, регулирующих физиологические функции организма [2], показано, что NO участвует в различных функциях нервной системы [3, 4], обеспечивает расслабление гладких мышц, участвует в работе сердечно-сосудистой системы [5–8]. Существует множество доказательств того, что нарушение биосинтеза NO является ведущим фактором патофизиологической реакции мозга на гипоксию-ишемию [9–13]. До сих пор в научной литературе противоречивы мнения о закономерностях коррекции уровня NO в мозге при патологии [14]. Вполне логична компенсация дефицита NO с помощью его доноров или путём активации синтеза NO в мозге фармакологическими и нефармакологическими методами [5, 8]. Однако закономерности в сложном изменении уровня NO в ткани мозга при инсультах и травмах мозга недостаточно детализированы [10, 15]. Ранее методом ЭПР-спектроскопии было продемонстрировано увеличение продукции NO через 60 мин после ишемии [16]. Этим данным противоречат результаты об успешном применении доноров NO в качестве нейропротекторных агентов после ишемического поражения мозга [17, 18]. Предполагают, 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, 12].

Целью данной работы было исследование методом ЭПР-спектроскопии интенсивности продукции NO и содержания меди (как показателя супероксиддисмутазы) в лобных долях и гиппокампе крыс после моделирования ишемического инсульта головного мозга. Эти исследования проводились коллективом, в котором участвовали также сотрудники Института физиологии 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 ишемии производили в Институте физиологии НАН Беларуси, г. Минск в соответствии с утверждённым протоколом Комиссии по этике Института. Ишемию вызывали путём 10-минутного нарушения кровотока путём перевязки обеих сонных артерий и взятием из общей сонной артерии 3 мл крови под кетамин-ксилазин-ацепромазиновым наркозом [19]. Эксперименты проводили в светлое время суток на 4-х недельных самцах белых крыс (исходная масса 139–145 г). Животные были разделены на 2 группы (по 10 особей в каждой): 1-я группа – крысы, не подвергавшиеся никаким воздействиям (контроль), 2-я группа – крысы, подвергавшиеся гипоксическому воздействию (10-минутное нарушение кровотока путём перевязки обеих сонных артерий и взятием из общей сонной артерии 3 мл крови). Через 1 сутки после моделирования ишемии мозга осуществляли забор лобных долей и гиппокампа (по 100 мг). При обработке значение сигнала нормировали на вес образца. Компоненты спиновой ловушки для оксида азота (ДЭТК-Na, FeSO<sub>4</sub>, sodium citrate) вводили животным за 30 мин до извлечения исследуемых тканей. Ткани извлекались под наркозом [19, 20], образцы сразу замораживались в жидком азоте. Фрагменты тканей хранились и перевозились из Минска в Казань в пластиковых контейнерах с сухим льдом для измерений методом ЭПР-спектроскопии.

Измерения интенсивности продукции NO методом ЭПР-спектроскопии [21] производили в Казанском физико-техническом институте ФИЦ КазНЦ РАН. Метод ЭПР-спектроскопии с использованием методики спиновых ловушек позволяет детектировать NO в малых концентрациях [22–24]. Нами в качестве спиновой ловушки был применён комплекс  $Fe^{2+}$  с диэтилдитиокарбаматом – (ДЭТК)<sub>2</sub>-Fe<sup>2+</sup>. Комплекс спиновой ловушки с NO ((ДЭТК)<sub>2</sub>-Fe<sup>2+</sup>-NO) в замороженном состоянии хорошо сохраняется, и сигнал от комплекса не изменяется в течение не менее месяца [25]. Кроме того, спиновая ловушка взаимодействует с Cu, образуя комплекс Cu(ДЭТК)<sub>2</sub>, который также может быть зарегистрирован методом

ЭПР-спектроскопии [26]. Подробности эксперимента и методики описаны нами ранее [27-29]. В данном исследовании для измерений с использованием методики спиновых ловушек внутрибрюшинно вводили ДЭТК-Na в дозе 500 мг/ кг в 2.5 мл воды [25]. 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 [29, 30]. Амплитуда модуляции, усиление и мощность поля 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 М±SEM. С применением t- критерия Стьюдента и U- критерия Манна-Уитни [31] 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 обсуждение

На рис. 1 показаны спектры ЭПР лобных долей контрольной крысы и крысы после гипоксии, вызванной перевязкой сонных артерий с последующим взятием из общей сонной артерии 3 мл крови. Сигнал ЭПР от NO представлен триплетом в области 330–337 мТл



Рис. 1. Примеры спектров ЭПР тканей лобных долей контрольной крысы (A) и крысы после гипоксии (Б). Жирная линия – спектры образцов биологической ткани, тонкая и пунктирная линии – соответственно вычисленные вклады комплексов (DETC)<sub>2</sub>-Fe<sup>2+</sup>-NO и Cu(DETC)<sub>2</sub> в наблюдаемом спектре. Рамкой (пунктиром) выделено положение характерного триплета (DETC)<sub>2</sub>-Fe<sup>2+</sup>-NO в наблюдаемом сигнале.



Рис. 2. Изменение продукции NO (A) и Cu (Б) в гиппокампе крысы через сутки после моделирования гипоксии, вызванной перевязкой сонных артерий с последующим взятием из общей сонной артерии 3 мл крови (\* – p < 0.05).

с g-фактором 2.038 [13, 28, 30], кроме него наблюдался сигнал от меди. Сплошной жирной линией представлен спектр образца. Тонкой линией и пунктиром показаны вычисленные вклады в наблюдаемый спектр от комплексов (DETC)<sub>2</sub>-Fe<sup>2+</sup>-NO и Cu(ДЭТК)<sub>2</sub> соответственно. Результаты анализа демонстрируют достоверное (p < 0.05) снижение продукции NO в гиппокампе в среднем на 30% после моделирования ишемического инсульта (рис. 2A) и тенденцию к снижению продукции NO в лобных долях. Содержание меди через сутки после моделирования ишемии достоверно снижается в среднем в 3 раза (p < 0.05) в лобных долях (рис. 2Б) и в среднем на 20% (p < 0.05) в гиппокампе.

Таким образом, ишемия, вызванная перевязкой сонных артерий с последующим взятием из общей сонной артерии 3 мл крови, сопровождается снижением продукции NO в лобных долях и гиппокампе. Следует отметить, что моделирование ишемического повреждения головного мозга сопровождается не только снижением продукции NO, но и вероятным ослаблением антиоксидантной системы гиппокампа и лобных долей (относительное снижение содержания меди), что дополнительно ухудшает функциональное состояние нервной системы. Также стоит отметить, что исследованные молекулярные компоненты в последнее время привлекают внимание исследователей при изучении механизмов функционирования мозга в норме и при патологических условиях.

Авторы благодарят В. С. Июдина и Г. Г. Яфарову за помощь в работе.

#### Литература

- Thomas D.D., Ridnour L.A., Isenberg J.S., Flores-Santana W., Switzer C.H., Donzelli S., Hussain P., Vecoli C., Paolocci N., Ambs S., Colton C.A., Harris C.C., Roberts D.D., Wink D.A.: Radical Biology & Medicine 45, 18–31 (2008)
- Lakomkin V.L., Vanin A.F., Timoshin A.A., Kapelko V.I., Chazov E.I.: Nitric Oxide: Biology and Chemistry 16, no 4, 413–418 (2007)

- 3. Garthwaite J.: Eur. J. Neurosci. 27, 2783-2802 (2008)
- 4. Steinert J.R., Chernova T., Forsythe I.D.: Neuroscientist 16, 435–452 (2010)
- 5. 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)
- 7. Toda N., Ayajiki K., Okamura T.: Pharmacol. Rev. 61, 62-97 (2009)
- 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. 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)
- 11. Pacher P., Beckman J.S., Liaudet L.: Physiol. Rev. 87, 315-427 (2007)
- 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)
- Terpolilli N.A., Moskowitz M.A., Plesnila N.J.: Cerebral Blood Flow & Metabolism 32, no 7, 1332–1346 (2012)
- Calabrese V., Mancuso C., Calvani M., Rizzarelli E., Butterfield D.A., Stella A.M.G.: Nature Rev. Neurosci. 8, 767–775 (2007)
- Wierónska J.M., Ciéslik P., Kalinowski L.: Biomolecules 11, no 8, 1097 (2021)
- Sato S., Tominaga T., Ohnishi T., Ohnishi S.T.: Brain Res. 647, 91–96 (1994)
- Willmot M., Gray L., Gibson C., Murphy S., Bath P.M.: Nitric Oxide 12, 141–149 (2005)
- Godinez-Rubi M., Rojas-Mayorquin A.E., Ortuno-Sahagun D.: Oxidative Medicine and Cellular Longevity 2013, 1–16 (2013)
- 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)
- 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)
- Микоян В.Д., Кубрина Л.Н., Ванин А.Ф.: Биофизика **39**, 915–918 (1994)
- Vanin A.F., Huisman A., Van Faassen E.E.: Methods in Enzymology 359, 27–42 (2003)
- 23. Hogg N.: Free Radical Biology & Medicine 49, 122–129 (2010)
- 24. Андрианов В.В., Яфарова Г.Г., Июдин В.С., Гайнутдинов Х.Л.: Продукция оксида азота в тканях сердца и печени лабораторных

крыс в ходе восстановления после 30-суточной гипокинезии: ЭПРисследование. Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2016. Ежегодник, стр. 44–46. Казань: ФизтехПресс 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)
- 26. van Faassen E.E., Koeners M.P., Joles J.A., Vanin A.F.: Nitric Oxide 18, 279–286 (2008)
- 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)
- Гайнутдинов Х.Л., Андрианов В.В., Июдин В.С., Юртаева С.В., Яфарова Г.Г., Файзуллина Р.И., Ситдиков Ф.Г.: Биофизика. 58, вып. 2, 276–280 (2013)
- 29. Андрианов В.В., Яфарова Г.Г., Базан Л.В., Июдин В.С., Гайнутдинов Х.Л.: ЭПР-исследование содержания оксида азота и меди в гиппокампе и печени крыс после моделирования ишемии головного мозга. Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2020. Ежегодник, стр. 44–47. Казань: ФИЦ КазНЦ РАН 2021.
- Яфарова Г.Г., Андрианов В.В., Базан Л.В., Июдин В.С., Гайнутдинов Х.Л.: Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского. Ежегодник 21, 45–48 (2022)
- 31. Лакин Г.Ф.: Биометрия. М.: Высшая школа, 1990. 113 с.

# Антисайт-дефекты и тригональный центр гольмия в кристалле Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ho<sup>3+</sup>

# Г. С. Шакуров, Н. М. Лядов, Г. Р. Асатрян\*, А. Г. Петросян\*\*, К. Л. Ованесян\*\*

Лаборатория радиоспектроскопии диэлектриков, лаборатория радиационной физики

В монокристаллах иттрий-алюминиевого граната ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) в диапазоне частот 114–410 ГГц при температуре 4.2 К зарегистрированы спектры ЭПР примесных ионов Ho<sup>3+</sup>. Кроме центров, обязанных нехарактерным замещениям (антисайт-дефекты), обнаружен тригональный центр, что свидетельствует о замещении ионами Ho<sup>3+</sup> ионов Al<sup>3+</sup> в октаэдрической позиции с локальной симметрией C<sub>3i</sub>. Определены величины g-факторов, постоянные сверхтонкой структуры и энергетический интервалы между основным и первым возбуждённым подуровнями основного мультиплета <sup>5</sup>I<sub>8</sub>. Сделан сравнительный анализ образования сателлитных центров для кристаллов, выращенных при разных условиях.

# Antisite defects and trigonal center of holmium in Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ho<sup>3+</sup> crystal

G. S. Shakurov, N. M. Lyadov, G. R. Asatryan\*, A. G. Petrosyan\*\*, K. L. Hovhannesyan\*\*

Laboratory of radiospectroscopy of dielectrics, Laboratory of radiation physics

EPR spectra of impurity  $Ho^{3+}$  ions were recorded in single crystal of yttrium aluminum garnet in the frequency range of 114–410 GHz, at the temperature of 4.2 K. In addition to centers caused by unusual substitutions of  $Y^{3+}$  for  $Al^{3+}$ ions, a trigonal center was found, which indicates the substitution of  $Ho^{3+}$  ions for  $Al^{3+}$  ions in octahedral positions with the local symmetry  $C_{3i}$ . The g-factors, hyperfine structure constants and energy intervals between the ground and the first excited sublevel of the ground  ${}^{5}I_{8}$  multiplet are determined. A comparative analysis of the formation of satellite centers for crystal grown under different conditions is made.

## Введение

Кристаллы алюминиевых гранатов (Re<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, где Re редкоземельный элемент или Y), полученных расплавным методом, содержат избыток Re, даже при соответствии расплава стехиометрическому составу [1-3]. На основании рентгеноструктурных [1] и спектроскопических [2, 3] измерений установлено, что избыток Re<sup>3+</sup> заполняет часть октаэдрических а-узлов Al<sup>3+</sup>. Концентрация таких неэквивалентных замещений (Re<sup>3+</sup>), позднее названных антисайтами, в Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) составляет до 2-3% [1]. Концентрация антисайт-дефектов увеличивается с уменьшением размера Re<sup>3+</sup> и максимальна в случае Lu<sup>3+</sup> [2]. Согласно теоретическим расчётам [4, 5], энергия образования антисайт-дефектов меньше, чем дефектов по Френкелю и Шоттки, поэтому вероятность их присутствия в решётке граната при синтезе при высоких температурах высока. Энергия образования антисайт-дефектов "алюминий на местах иттрия" больше, поэтому их ожидаемая концентрация значительно ниже. Антисайт-дефекты играют негативную роль в сцинтилляторах, создавая ловушки электронов и замедляя процесс сцинтилляции [6].

В настоящей работе изучены кристаллы YAG, активированные ионами Но<sup>3+</sup>. Это известный лазерный материал, позволяющий получить генерацию на многих каналах в области длин волн от ~0.55 до ~3 мкм [7]. Особый интерес представляет лазерное излучение на канале <sup>5</sup>I<sub>7</sub>-<sup>5</sup>I<sub>8</sub> в двухмикронной области, которое соответствует окну абсолютной прозрачности атмосферы. Лазеры на YAG: Но используются в хирургии, лидарных системах, механической обработке материалов [8, 9]. Ранее в работе [10] нами были изучены примесные центры Но<sup>3+</sup>, занимающие додекаэдрическую позицию иттрия в кристалле YAG. Однако подробно исследовать центры, связанные с антисайт-дефектами, не удалось из-за слабых сигналов и перекрытия их спектров с линиями основного центра гольмия. В настоящей работе исследование дополнено измерениями на двух новых кристаллах. Используя метод широкополосной ЭПР-спектроскопии, была получена информация об энергетическом интервале между основным и первым возбуждённым невырожденными подуровнями основного мультиплета <sup>5</sup>I<sub>8</sub> иона Но<sup>3+</sup> антисайт-дефектов. Кроме того, обнаружен тригональный центр гольмия и определены его спектроскопические параметры.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.

<sup>\*\*</sup>Институт физических исследований НАН РА, Аштарак, Армения.

### Результаты и обсуждение

Было исследовано три кристалла, которые далее в тексте обозначены как N1, N2 и N3. Один из образцов (N1) был вырашен в 80-х годах прошлого века в Московском институте радиотехники и электроники методом горизонтальной кристаллизации в молибденовом контейнере. Он представлял собой прямоугольный параллелепипед размерами 4×4×10 мм<sup>3</sup>. Содержание гольмия в нём было измерено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и составило 1.25 ат.%. Исследования морфологии и элементного состава проводились на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) EVO 50 XVP компании Carl Zeiss со встроенным в вакуумную камеру СЭМ энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Inca Energy 330 компании Oxford Instruments. СЭМ-изображения и ЭДС-спектры получены при ускоряющем напряжении 20 кВ в режиме переменного вакуума (VP-variable pressue) при давлении азота 20 Па. Два других кристалла YAG: Ho<sup>3+</sup> (0.15 at.%) были выращены в Институте физических исследований НАН РА (Аштарак-2, Армения). Подробности роста описаны в работе [10]. Кристалл N3 имел неправильную форму и его объём более чем на порядок превосходил объём ранее исследованного образца N2. Поскольку широкополосный ЭПР-спектрометр не имел резонатора, размеры кристалла влияли на отношение сигнал/шум, что в итоге сказалось на результатах исследования.

Спектры ЭПР получены на широкополосном ЭПРспектрометре [11]. Поиск резонансных поглощений осуществлялся в диапазоне 35–650 ГГц. Сигналы ЭПР антисайтдефектов центров гольмия наблюдались в диапазоне частот 114–170 ГГц. Эти измерения выполнены в коллинеарной взаимной поляризация постоянного и микроволнового поля ( $\mathbf{B}_0 || \mathbf{B}_1$ ). Сигналы ЭПР от тригонального центра Но<sup>3+</sup> регистрировались в ортогональной и коллинеарной поляризациях в диапазоне частот 305–410 ГГц, причём в коллинеарной поляризации интенсивность сигналов была выше. На рис. 1 представлен вид спектров ЭПР додекаэдрического центра гольмия и анисайт-дефектов на частоте 129 ГГц в ориентации В (001) для всех образцов. В кристалле N1 из-за большой концентрации ионов гольмия линии ЭПР имели большую ширину и перекрывались с линиями антисайт-лефектов. Кроме того, проявлялись также дополнительные линии, которые мы относим к возникновению парных центров, однако в данной работе они не изучались. Наиболее информативным является сравнение ранее изученного образца N2 [10] с новым кристаллом N3. На обоих образцах получен интенсивный сигнал от додекаэдрического центра гольмия (восемь линий сверхтонкой структуры (СТС) <sup>165</sup>Но, I = 7/2, естественная распространённость 100%). Однако проявление антисайт-дефектов на образце N3 гораздо ярче выражена, что позволило частично изучить их. Ранее подробное исследование антисайт-дефектов было проведено на кристалле YAG:Се [12] и YAG:Тb<sup>3+</sup> [13, 14].

Измерение угловых зависимостей спектров ЭПР антисайт-дефектов не представлялось возможным из-за наложения множества линий, поэтому основные результаты получены из изучения частотно-полевой зависимости спектров при ориентации  $\mathbf{B}||\langle 100 \rangle$  (рис. 2). На графике представлены зависимости для трёх центров: Ho(I), Ho(II) и Ho(III), которые удалось проследить. Частотно-полевая зависимость основного центра гольмия [10] на график не наносилась. Кроме того, ряд центров остался неизученным из-за наложения линий с основным спектром.

Тригональный центр наблюдался в образцах N1 и N3. На рис. 3 приведён вид спектров ЭПР для этих кристаллов. Отсутствие сигналов на образце N2 мы объясняем его малыми размерами. При невысокой концентрации тригональных центров чувствительность спектрометра оказалась недостаточной для их регистрации. На тригональную симметрию центра указывает характерный вид угловой зависимости спектров ЭПР при вращении кристалла в плоскости {110}. Угловые зависимости этих спектров с минимумом вдоль направления [111] однозначно указывают на локализацию парамагнитного центра в октаэдрическом узле. Для ориентации **B**||{11}



Рис. 1. Вид спектров ЭПР  $Ho^{3+}$  в кристаллах ҮАС. Для образцов N2 и N3 сателлиты принадлежат антисайт-дефектам. Частота 129 ГГц. Ориентация **В** $||\langle 100 \rangle$ .



**Рис. 2.** Частотно-полевая зависимость антисайт-дефектов в кристаллах YAG:  $Ho^{3+}$ . Ориентация **В**|| $\langle 100 \rangle$ . Символы – эксперимент, линии – расчёт. Точки – Ho(I), квадраты – Ho(II), звёздочки – Ho(II).



Рис. 3. Вид спектров ЭПР тригонального центра Но<sup>3+</sup> в кристалле YAG. Ориентация **В**||<111>. Образец N1, частота 394.6 ГГц; образец N3, частота 313 ГГц.

построена частотно-полевая зависимость спектров ЭПР (рис. 4.), из которой следует, что наблюдаемые переходы имеют место между синглетом и возбуждённым дублетом. Мы полагаем, что синглетное состояние является основным, поскольку в Q-диапазоне сигналов ЭПР от внутридублетных переходов тригонального центра обнаружено не было.

Спектроскопические константы антисайт-дефектов находились с помощью эффективного спин-гамильтониана (S = 1/2), который ранее использовался для расчёта додекаэдрического центра [10].

$$\mathscr{H} = \Delta S_x + AI_z S_z + g_z \mu_{\rm B} B_z S_z . \tag{1}$$

Подгонка получаемой из этого гамильтониана аналитической зависимости энергии от магнитного поля к экспериментальным значениям частотно-полевой зависимости позволила получить необходимые константы, которые приведены в табл. 1. На рис. 2 расчётные кривые представлены сплошными линиями.

Для тригонального центра также был использован эффективный спин-гамильтониан следующего вида

$$\mathscr{H} = g_z \mu_{\rm B} B_z S_z + D(S_z^2 - S(S+1)/3) + A I_z S_z .$$
(2)



**Рис. 4.** Частотно-полевая зависимость тригонального центра Ho<sup>3+</sup> в кристалле YAG. Ориентация **В**||{111}. Точки – эксперимент, линии – расчёт.

Таблица 1. Параметры центров Ho<sup>3+</sup> в кристалле Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

Центр	$g_z$	$A_z$ (ГГц)	$\Delta$ (ГГц)
Но <sup>3+</sup> (I) Но <sup>3+</sup> (II) Но <sup>3+</sup> (III) Но <sup>3+</sup> (триг.)	16.4 16.43 16.4 8.8	10.8 10.8 10.87 5.82	119.81 113.2 111.4 369.95

В данном случае эффективный спин S = 1, поскольку в эксперименте наблюдалось три электронных уровня. Мы пренебрегли квадрупольным взаимодействием и не учитывали сверхтонкое взаимодействие во втором порядке, так как энергетический зазор между синглетом и дублетом превышал 10 см<sup>-1</sup>. Мы положили величины  $g_{\perp} = 0$  и  $A_{\perp} = 0$ . Оптимизация теоретических и измеренных величин дала возможность определить спектроскопические константы (табл. 1), с помощью которых построены расчётные кривые (рис. 4).

Таким образом, кроме основных, регулярных центров ионов гольмия, находящихся в додекаэдрических узлах на месте ионов У<sup>3+</sup> нами зарегистрирован ряд парамагнитных центров малой интенсивности. Часть этих линий принадлежит таким ионам Ho<sup>3+</sup>, в окружении которых находится антисайт-дефект. Весьма примечательным фактом в работе является обнаружение ионов Но<sup>3+</sup> с тригональной симметрией. То есть часть ионов Но<sup>3+</sup> локализуется в октаэдрических позициях, замещающая при этом ионы  $Al^{3+}$ . Ионный радиус гольмия в восьмикратном окружении  $R_{\text{Ho}(8)} = 1.015$  Å, а в шестикратном – 0.9 Å. Ион гольмия, замещая ион алюминия с радиусом 0.57 Å сильно искажает кристаллическую решётку, меняется также кристаллическое поле на парамагнитном центре. Этот узел фактически является тем же антисайт-дефектом, но в парамагнитном состоянии. Следует обратить внимание на тот факт, что расщепление  $\Delta$  для такого антисайтдефекта 369.5 ГГц в том случае, когда это значение для регулярного додекаэдрического узла равно 114.2 ГГц (более чем в два раза больше), что указывает на сильное искажение ближайшего окружения парамагнитного центра Но<sup>3+</sup>, находящегося в октаэдрическом узле.

### Заключение

Методом широкополосной ЭПР-спектроскопии исследованы антисайт-дефекты ионов  $Ho^{3+}$  в иттрий-алюминиевом гранате. Обнаружен тригональный центр иона  $Ho^{3+}$ , замещающий ион алюминия в октаэдрической позиции кристаллической решётки. Для изученных центров определены величины g-факторов, констант сверхтонкой структуры и энергетические интервалы между основным и первым возбуждённым подуровнями основного мультиплета  ${}^{5}I_{8}$ редкоземельного иона  $Ho^{3+}$  в кристаллах  $Y_{3}Al_{5}O_{12}$ .

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 20-52-0500 Арм а) и Госкомитета по науке Республики Армения (грант 20RF-024). Работа в КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН выполнена в рамках Госзадания.

### Литература

- 1. Geller S., Espinosa G.P., Fullmer L.D., Crandall P.B.: Mater. Res. Bull. 7, 1219–1224 (1972)
- Воронько Ю.К., Соболь А.А.: Академия Наук СССР, Труды Физического Института им. П. Н. Лебедева 98, 41–77 (1977)
- Ashurov M.Kh., Voronko Yu.K., Osiko V.V., Sobol A.A., Timoshechkin M.I: Phys. Status Solidi A 42, 101–110 (1977)
- 4. Kuklja M.M.: J. Phys.: Condens. Matter 12, 2953-2967 (2000)
- Stanek C.R., McClellan K.J., Levy M.R., Milanese C., Grimes R.W.: Nuclear Instruments and Methods in Physics Researches A 579, 27–30 (2007)
- Nikl M., Mihokova E., Pejchai J., Vedda A., Zorenko Yu., Nejezchleb K.: Phys. Status Solidi B 242, R119–R121 (2005)

- Kaminskii A.A.: Crystaline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes. Boca Raton: CRC Press. 1996. 592 p.
- McDaniel S., Thorburn F., Lancaster A., Stites R., Cook G., Kar. A.: Appl. Opt. 56, 3251–3256 (2017)
- Enikeev D., Shariat S.F., Taratkin M., Glybochko P.: Curr. Opin. Urol. 30, 24–29 (2020)
- Асатрян Г.Р., Шакуров Г.С., Петросян А.Г., Крамущенко Д.Д., Ованесян К.Л.: ФТТ 64, 697–699 (2022)
- 11. Tarasov V.F., Shakurov G.S.: Appl. Magn. Reson. 2, 571–576 (1991)
- Асатрян Г.Р., Крамущенко Д.Д., Успенская Ю.А., Баранов П.Г., Петросян А.Г.: ФТТ 56, 1106–1111 (2014)
- Edinach E.V., Uspenskaya Y.A., Gurin A.S., Babunts R.A., Asatryan H.R., Romanov N.G., Badalyan A.G., Baranov P.G.: Phys. Rev. B 100, 104435 (2019)
- Асатрян Г.Р., Единач Е.В., Успенская Ю.А., Бабунц Р.А., Бадалян А.Г., Романов Н.Г., Петросян А.Г., Баранов П.Г.: ФТТ 62, 1875–1881 (2020)

# Термоэлектрические свойства Ba<sub>x</sub>Sr<sub>2-x</sub>FeCoO<sub>6</sub>

### Д. В. Мамедов, И. И. Фазлижанов, А. С. Макарченко, Р. М. Еремина

Лаборатория радиоспектроскопии диэлектриков

Проведены измерения спектров магнитного резонанса керамики  $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$  (x = 0, 0.1, 0.3, 0.5) в широком температурном диапазоне выше 300 К. Для температур выше температур магнитного упорядочения, составляющих для образцов с x = 0.1, 0.3 и 0.5 соответственно 466, 519 и 472 К, в  $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$  наблюдается изменение формы линий спектра магнитного резонанса, появляется интенсивная линия, связанная с наличием ионов кобальта и железа, связанных сильным обменным взаимодействием. Построены температурные зависимости коэффициента Зеебека и удельной проводимости для всех изучаемых образцов. Из температурной зависимости удельной проводимости определена энергия активации малого полярона, ответственного за прыжковую проводимость.

# Thermoelectric properties of Ba<sub>x</sub>Sr<sub>2-x</sub>FeCoO<sub>6</sub> ceramics

D. V. Mamedov, I. I. Fazlizhanov, A. S. Makarchenko, R. M. Eremina

Laboratory of radiospectroscopy of dielectrics

Magnetic resonance spectra of  $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$  ceramics (x = 0, 0.1, 0.3, 0.5) were measured in a wide temperature range above 300 K. A change in the lineshape of the magnetic resonance spectrum is observed at temperatures above 466, 519 and 472 K ( $T_c$  ordering) for samples with x = 0.1, 0.3 and 0.5, respectively. An intense ESR line appears which is due to the presence of cobalt and iron ions bounded by a strong exchange interaction. Temperature dependences of Seebeck coefficient and specific conductivity were measured for all samples studied. The activation energy of the small polaron responsible for jump conductivity was determined from the temperature dependence of the specific conductivity.

### Введение

Преобразователи тепловой энергии в электрическую, основанные на эффекте Зеебека, уже долгое время рассматриваются как многообещающий вид устройств выработки электроэнергии, обладающих высокой эффективностью. Такие устройства не содержат движущихся частей и способны аккумулировать и преобразовывать в электроэнергию тепло, выделяемое любыми окружающими их источниками.

Производительность устройства ТЕ обычно оценивается показателем качества, обозначаемым ZT, который определяется внутренними свойствами материала, и выражаемым следующим уравнением:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_c + \kappa_l} T,$$
(1)

где S – коэффициент Зеебека,  $\sigma$  – электропроводность, к – теплопроводность, а T –температура. Теплопроводность включает в себя прежде всего два вклада, а именно, вклад, определяемый носителями заряда ( $\kappa_c$ ), и вклад теплопроводности самой решётки ( $\kappa_l$ ). Материал с высоким значением ZT должен обладать высоким коэффициентом Зеебека.

Классические термоэлектрики – это халькогениды, такие как Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и SnTe. Однако эти материалы разлагаются и окисляются при высоких температурах в районе 900 К. Недавно для термоэлектрических применений были предложены оксидные материалы на основе двойного перовскита благодаря их экологичности, высокотемпературной стабильности, лучшей стойкости к окислению и более низкой стоимости обработки по сравнению с обычными халькогенидами и интерметаллидами. Оксиды являются лучшей альтернативой для высокотемпературных применений благодаря их низкой стоимости и более высокой стойкости к окислению при лучшей термической стабильности. Однако их значения ZT несопоставимы со значениями для обычных халькогенидов. В последние годы на основе перовскита SrTiO<sub>3</sub>, легированного Nb и La, были получены материалы n-типа, которые показали многообещающие свойства ТЕ при высоких температурах, но и их значения ZT необходимо улучшить для коммерческого использования [1, 2].





**Рис. 1.** Вид спектров ЭПР в образцах  $Ba_sSr_{2-x}FeCoO_6$ . **a** x = 0.0; **б** x = 0.1.

Двойные перовскиты A<sub>2</sub>B'B"O<sub>6</sub> очень легко поддаются модификации состава благодаря чему, используя различные типы катионов в позициях В" и В', можно менять их электрические, магнитные и термические свойства. Кроме того, эти материалы имеют сложную кристаллическую структуру, способную включать в состав множество катионов, которые могут выступать в качестве центров рассеяния фононов, необходимых для низкой теплопроводности решётки. Ранее двойные перовскиты изучались благодаря сочетанию высокого магнитосопротивления и мультиферроических свойств. Кристаллическая структура и пространственная группа двойных перовскитов в основном зависят от расположения октаэдров В'О6 и В"О6, и особенно от их взаимной ориентации. Пространственная группа двойных перовскитов с такими случайно упорядоченными октаэдрами, как правило, относится к группе Pm3m. В элементарной ячейке случайно упорядоченного (Pm3m) двойного перовскита угловые позиции заняты двухвалентными катионами А позиций (0, 0, 0). Однако катионы В-позиции располагаются в позициях (1/2, 1/2, 1/2), а анионы кислорода располагаются в положениях по центру грани (1/2,1/2, 0). Если в двойной структуре



Рис. 2. Вид спектров ЭПР в образцах  $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$ . а x = 0.3; б x = 0.5.

перовскита октаэдры В'О6 и В"О6 альтернативно расположены в трёхмерном пространстве, то это приводит к различным пространственным группам, таким как Fm3m, I4/m и P4/nmc. Наименее распространённой кристаллической структурой двойного перовскита является слоистая структура, в которой слои октаэдров В'О<sub>6</sub> и В"О<sub>6</sub> расположены попеременно.

Целью данной работы является изучение магнитных и термоэлектрических свойств соединений Ba<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub> "FeCoO<sub>6</sub> методом электронного парамагнитного резонанса, измерение термоэлектрических параметров, определение температур фазового перехода.

### Образцы и условия экспериментов

Поликристаллические соединения Ba<sub>x</sub>Sr<sub>2-x</sub>FeCoO<sub>6</sub>, где x = 0.0; 0.1; 0.3; 0.5, были синтезированы путём твердофазного синтеза с использованием высокочистых (≥99.995%) ингредиентов ВаСО<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от Sigma Aldrich. Стехиометрическое количество соединений смешивали и измельчали в шаровой мельнице в течение 24 ч, используя циркониевые шары, и ацетон в качестве





Рис. 3. Схематический чертёж экспериментальной установки для измерения коэффициента Зеебека в температурном диапазоне 300–650 К.

смешивающей среды. После суспензию сушили и полученный порошок прокаливали при 1473 °С в течение 10 ч, чтобы получить однофазный двойной перовскит. Подробно условия выращивания и результаты характеризации образцов приведены в [1, 2].

Спектры электронного парамагнитного резонанса измерялись на спектрометре Varian E-12 на частоте 9.4 ГГц с азотным продувом и температурным контроллером в диапазоне температур от 300 до 600 К (см. рис. 1 и 2). Как видно из рис. 1, в образцах интенсивная линия ЭПР начинала наблюдаться выше температур 466, 519 и 472 К для образцов с x = 0.1, 0.3 и 0.5, соответственно. Мы связываем данные температуры с фазовым переходом в керамике из магнитно-упорядоченного состояния в парамагнитное. Наличие дополнительных линий, интенсивность которых много меньше, связываем с наличием примесей и областей с высокой концентрацией дефектов, которых особенно много в образце с x = 0, где вторая линия появляется при температуре 472 К.

Для измерение температурных зависимостей термоэдс была изготовлена установка, схематический чертёж которой для измерения коэффициента Зеебека в температурном диапазоне 300–650 К представлен на рис. 3. Между двумя диэлектриками с низкой теплопроводностью располагаются два нагревателя, которые поддерживают температуры латунных дисков с разностью температур 50 К. Между латунными дисками закрепляется образец, на торцы которого прикрепляются медные контакты, соединённые с вольтметром. Температура контролировалась термопарами.

## Результаты и обсуждение

В рамках проведённых исследований была измерена температурная зависимость коэффициента Зеебека образцов  $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$  при контакте с медью в температурном диапазоне от 30 до 350 градусов Цельсия (300–650 К). Исследования проводились на серии образцов  $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$ с различной концентрацией x (0, 0.1, 0.3, 0.5) (рис. 4).

Для образца  $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$  с концентрацией x = 0в диапазоне температур 30–350 °С коэффициент Зеебека имеет слабую зависимость от температуры и меняется от 0.1 до 0.07 мB/K. Для образца  $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$  с концен-



**Рис. 4.** Зависимость коэффициента Зеебека от температуры серии образцов  $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$ , где x = 0.0; 0.1; 0.3; 0.5.

трацией x = 0.1 коэффициент Зеебека меняется линейно от -0.3 до 0.12 мВ/К с переходом через 0 в районе 85 °С. Коэффициент Зеебека образца  $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$  с концентрацией x = 0.5 меняется от -0.18 до 0.11 мВ/К и равен нулю 0 около 170 °С. В диапазоне от  $\sim 30$  до  $\sim 270$  °С коэффициент Зеебека линейно возрастает, а затем с повышением температуры выходит на постоянное значение 0.11 мВ/К. Поведение коэффициента Зеебека образца  $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$  с концентрацией x = 0.3 отличается от всей серии образцов. С повышением температуры от 30 до 350 °С коэффициент Зеебека линейно падает от 0.29 до 0.1 мВ/К.

На рис. 5 представлена зависимость удельного электрического сопротивления серии образцов  $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$  в диапазоне 30–350 °C. С повышением температуры сопротивление образцов экспоненциально падает. Образец  $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$  с концентрацией x = 0.3 в этом эксперименте также отличается от всей серии образцов.

Рассмотрим природу сопротивления, используя прыжковую модель проводимости для малого полярона, которая определяется следующим выражением [3]:

$$\sigma(T) = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_{\rm a}}{k_{\rm B}T}\right),\tag{2}$$

где  $E_a$  – это энергия активации для прыжка малого полярона, A – константа,  $k_B$  обозначает постоянную Больцмана. Данный тип проводимости широко используется для описания проводимости в манганитах [4]. Рисунок 56 иллюстрирует, что двойные перовскиты  $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$  проявляют поведение, характерное для прыжка малого полярона, как видно из линейной аппроксимации графика зависимости  $\ln(\sigma T)$  от 1/T. Энергия активации  $E_a$  была рассчитана из наклона линейной зависимости и составляет  $5000\pm100$  K для x = 0; 0.3 и  $5500\pm100$  K для x = 0.1 и 0.5. В образцах с x = 0.1 и 0.5 при температуре 457 K наблюдается излом линейной зависимости, аппроксимация показывает резкое изменение энергии активации до 7000 K, которая согласуется с температурой появления линии ЭПР и наблюдением перехода



Рис. 5. Зависимость сопротивлений серии образцов  $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$  от температуры: а зависимость  $\rho(T)$ ; б зависимость  $\ln(T/\rho)$  от 1/T. Сплошные линии проведены по линейному закону.

из магнитно-упорядоченной фазы в парамагнитную для двух образцов серии  $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$ . Данный вывод можно сделать из появления дополнительной линии ЭПР в температурной зависимости спектров ЭПР, как можно наблюдать на рис. 1 и 2.

### Заключение

В настоящей работе проведены исследования высокотемпературных свойств керамики двойных перовскитов  $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$  (x = 0, 0.1, 0.3, 0.5), синтезированной методом твердофазного синтеза. Проведены измерения температурных зависимостей спектров ЭПР, коэффициента Зеебека, удельного сопротивления в температурном диапазоне от 300 до 600 К. Некоторые из этих изученных образцов продемонстрировали изменение знака коэффициента Зеебека, вызванное температурным переключением типа проводимости от п-типа к р-типу. Данное поведение может быть использовано при разработке новых типов многофункциональных термоэлектрических преобразователей. Из анализа температурной зависимости удельной проводимости проведена оценка энергии активации носителей заряда с помощью модели прыжковой проводимости малого полярона.

### Благодарности

Авторы выражают признательность проф. Танмой Маити (Индия) за предоставленные образцы. Работа выполнена в рамках гранта РНФ 22-42-02014.

### Литература

- 1. Maiti T., Saxena M., Roy P.: Journal of Materials Research 34, 107–125 (2019)
- Gyan D.S., Sundram V., Dwivedi A., Bhowmick S., Maiti T.: Journal of Physics: Condensed Matter 32, 235401-1–235401-12 (2020)
- Vadnala S., Asthana S.: Journal of Magnetism and Magnetic Materials 446, 68–79 (2018)
- Яцык И.В., Еремина Р.М., Фазлижанов И.И., Мамедов Д.В.: Магнитные фазовые переходы в керамике R<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (R = Nd, Eu). Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2020. Ежегодник, стр. 48–51. Казань: ФИЦ КазНЦ РАН 2021.

# Генерация последовательности импульсов с помощью частотной фильтрации фазовомодулированного излучения непрерывного лазера

Р. Н. Шахмуратов

Лаборатория нелинейной оптики

Предложен метод генерации коротких импульсов симметричной формы с высокой частотой повторения. В основе метода лежит быстрое изменение фазы излучения непрерывного лазера на 2*π*, которое повторяется в те моменты времени, когда необходимо создавать импульсы. Они возникают после фильтрации фазовомодулированного излучения через узкополосный частотный фильтр, который удаляет центральную компоненту спектра излучения. Дано два взаимно дополняющих объяснения эффекта. Первый основан на эффекте интерференции падающего излучения с излучением, когерентно рассеянным вперёд резонансными частицами частотного фильтра. Второй – использует интерференцию спектральных компонент поля, оставшихся после удаления центральной компоненты спектра поля. Преимуществом предлагаемого метода генерации импульсов является простое управление временными интервалами между ними, которое позволяет кодировать информацию в последовательности создаваемых импульсов.

# Pulse train generation using frequency filtering of phase-modulated CW laser radiation

### R. N. Shakhmuratov

Laboratory of nonlinear optics

A method for generating short pulses of symmetrical shape with a high repetition rate is proposed. The method is based on a rapid phase change of the continuous laser radiation by  $2\pi$ , which is repeated at those moments in time when it is necessary to create pulses. They arise after filtering phase-modulated radiation through a narrow-band frequency filter, which removes the central frequency component of the field. Two complementary explanations for the effect are given. The first is based on the effect of interference of incident radiation with radiation coherently scattered by resonant particles of the frequency filter in forward direction. The second one uses the interference of the spectral components of the field remaining after removing the central component of the field spectrum. The advantage of the proposed pulse generation method is the simple control of time intervals between them, which allows encoding information in a sequence of generated pulses.

В высокоскоростной оптической связи широко используются последовательности коротких импульсов, несущих информацию. Существует много методов генерации последовательности оптических импульсов. Каждый из них обладает своими преимуществами и недостатками, обусловленными определёнными ограничениями. В данной работе обсуждается развитие одного из методов, в основе которого лежит фазовая модуляция одночастотного лазерного излучения со стабильной частотой и амплитудой. Фильтрация такого излучения через резонансный поглотитель приводит к формированию серии коротких импульсов с управляемыми интервалами между ними. Этот метод универсален и может быть применён в различных диапазонах частот. Ранее аналогичный метод был предложен и реализован для гамма-излучения [1-6] и в оптическом диапазоне частот [6-8].

Метод [1-8] основан на формировании поля, которое возникает при резонансном рассеянии излучения на частицах среды с узкой однородно уширенной линией поглощения. Излучение, когерентно рассеянное вперёд, находится в противофазе с падающим на среду излучением, что приводит к их деструктивной интерференции, ослабляющей излучение на выходе из среды. Если в некоторый момент времени быстро изменить фазу падающего излучения на  $\pi$ , то оно будет интерферировать конструктивно с излучением когерентно рассеянным средой до этого момента времени. В результате возникает импульс. Время нарастания переднего фронта импульса определяется временем изменения фазы излучения от 0 до л. Время спада заднего фронта определяется временем формирования излучения когерентно рассеянного вперёд, которое формируется во всём образце на пути распространения излучения с изменённой фазой. Это время тем короче, чем длиннее образец. В методе [1–8] есть существенные ограничения на длительность формируемых импульсов и временной интервал между ними. Минимальная длительность импульсов не может быть короче времени формирования когерентно рассеянного излучения. Временной интервал между импульсами, которые мы хотим сформировать, тоже не может быть короче этого времени. Оба условия являются существенными ограничениями предложенного метода генерации импульсов.

В работе [9], результаты которой обсуждаются в данном сообщении, предложена принципиальная модификация описанного выше метода, которая позволяет снять оба ограничения. Эта модификация открывает новые возможности создания коротких импульсов с легко управляемыми временными интервалами между ними. Суть идеи заключается в следующем. Предлагается изменять фазу падающего на образец излучения от значения 0 до 2π. Это изменение должно происходить достаточно быстро, по крайней мере, быстрее времени формирования когерентно рассеянного излучения в протяжённой среде. В начале и в конце изменения фазы поле находится в противофазе с когерентно рассеянным излучением, которое успело сформироваться до изменения фазы, что приводит к значительному ослаблению излучения на выходе из достаточно толстого образца. Только в короткий промежуток времени, когда фаза падающего излучения проходит через значение  $\pi$ , оба поля, падающее и когерентно рассеянное, находятся в фазе и интерферируют конструктивно, создавая импульс на почти нулевом фоне излучения. Последовательность быстрых изменений фазы падающего излучения создаёт последовательность коротких импульсов на выходе из оптически толстого образца. В предлагаемой модификации временные интервалы изменения фазы должны быть существенно короче интервалов между импульсами.

Ниже приводится теоретическая модель, которая предложена для описания процесса формирования импульсов. Для простоты рассмотрим периодическое изменение фазы когерентного одночастотного поля излучения, которое осуществляется с помощью электрооптического модулятора под действием прямоугольных импульсов напряжения:  $E_{\rm M}(t) = E_0 \exp[-i\omega_r t + ikr + i\varphi(t)]$ , где  $E_0 -$ амплитуда поля,  $\omega_r$  и k – его частота и волновое число, r – пройденное расстояние,

$$\begin{split} \phi(t) &= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \phi(t - nT) , \qquad (1) \\ \phi(t) &= \Delta \left\{ \frac{t - T_{--}}{\tau} \theta(t - T_{--}) + \frac{t - T_{++}}{\tau} \theta(t - T_{--}) \right. \\ &+ \left( 1 - \frac{t - T_{--}}{\tau} \right) \theta(t - T_{++}) \\ &- \left( 1 + \frac{t - T_{++}}{\tau} \right) \theta(t - T_{+-}) \right\}, \end{split}$$



Рис. 1. а Изменение фазы поля излучения  $\varphi(t)$ , нормированной на  $\pi$ , показано пунктирной линией. Длительность прямоугольных импульсов напряжения  $T_p$  равна половине периода их следования T. Время роста/спада импульсов равно  $\tau = 0.05T$ . Интенсивность последовательности импульсов, которые возникают после фильтрации излучения через резонансный фильтр, показана сплошной линией. Оптическая толщина резонансного фильтра определяется параметром  $\alpha L = 15$ . Интенсивность нормирована на интенсивность поля  $I_0$  до фильтрации. 6 Увеличенный для наглядности участок графика **а**.

где T – период последовательности прямоугольных импульсов напряжения, n – целые числа,  $\Delta$  – максимальная величина изменения фазы, создаваемого электрооптическим модулятором,  $T_{\pm\pm} = (T \pm T_p \pm \tau)/2$ ,  $T_p$  – длительность импульсов напряжения на полувысоте,  $\tau$  – длительность нарастания/спада импульса напряжения на переднем и заднем фронтах. Эволюция фазы поля излучения под действием электрооптического модулятора показана на рис. 1 пунктирной линией.

Периодическая модуляция фазы приводит к тому, что узкая линия излучения непрерывного лазера приобретает гребенчатую структуру

$$E_{\rm M}(t) = E_0 e^{-i\omega_r t + ikr} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n e^{-in\Omega t} , \qquad (3)$$

где  $\Omega = 2\pi/T$ . В случае, когда  $\Delta = 2\pi$ , амплитуды чётных и нечётных спектральных компонент по-разному зависят от номера *n*, но в целом для больших значений *n* уменьшаются с ростом номера. Кроме того, центральная компонента спектра не зависит от длительности напряжения  $T_p$ при выполнении условий  $\tau \ll T$  и  $\tau \ll T_p$ . Она является доминирующей компонентой спектра и её значение равно

$$A_0 = 1 - 2\tau/T . (4)$$

После прохождения фазово-модулированного излучения через поглотитель с узкой линией, настроенной в резонанс с центральной компонентой спектра, поле излучения изменяется следующим образом:

$$E_{\rm F}(t) = E_0 e^{-i\omega_r t + ikr} \Big[ e^{i\phi(t)} + A_0 (e^{-\alpha L/2} - 1) \Big], \tag{5}$$

где  $A_0 \exp(-\alpha L/2)$  – амплитуда центральной компоненты спектра, ослабленной резонансным фильтром длины Lс коэффициентом поглощения  $\alpha$ , а член  $-A_0$  использован для того, чтобы удалить эту компоненту из  $\exp[i\varphi(t)]$ и не учитывать её дважды. Второй член в квадратных скобках в выражении (5) представляет собой амплитуду излучения  $A_{\rm CS} = A_0 [\exp(-D) - 1]$ , когерентно рассеянного резонансной средой [2, 7]. Интерференция этого поля с полем излучения, падающим на среду, даёт простое выражение для интенсивности излучения  $I_{\rm F}(t) = |E_{\rm F}(t)|^2$ на выходе из среды:

$$I_{\rm F}(t) = I_0 [1 - 2b\cos(t) + b^2] , \qquad (6)$$

где  $I_0 = |E_0|^2$  и  $b = A_0[1 - \exp(-\alpha L/2)]$ . Из этого выражения видно, что при значениях фазы излучения 0 и 2π интенсивность падает до  $(1-b)^2 I_0$ . Эта величина мала, если резонансный фильтр оптически толстый, то есть  $\alpha L >> 1$  и  $b \rightarrow 1$ . Уменьшение интенсивности обязано деструктивной интерференции падающего излучения и поля когерентно рассеянного средой. Когда фаза излучения проходит через значение  $\pi$ , эти поля интерферируют конструктивно и интенсивность излучения увеличивается до значения  $(1 + b)^2 I_0$ , которое почти в четыре раза больше интенсивности излучения на входе в резонансную среду. Аналогичный результат можно получить, если рассматривать только интерференцию спектральных компонент  $A_{\rm m}$ , прошедших через резонансную среду без изменений. Зависимость интенсивности фазово-модулированного поля излучения после удаления центральной компоненты спектра показана на рис. 1 сплошной линией при  $\tau = 0.05T$  и  $\alpha L = 15$ .

В случае, когда фаза излучения меняется на  $2\pi$ , амплитуда центральной компоненты  $A_0$  не зависит от длительности импульсов прямоугольного напряжения, подаваемых на электрооптический модулятор. Поэтому длительности этих импульсов можно изменять в указанных выше пределах ( $\tau \ll T$  и  $\tau \ll T_p$ ). Это позволяет генерировать импульсы оптического излучения, интервалы между которыми могут быть как длинными, так и коротким. Это открывает возможность кодировать информацию во временных интервалах между импульсами.

Если сравнить рассмотренный нами случай изменения фазы от 0 до  $2\pi$  со случаем, рассмотренным в работах [1–8], когда фаза периодически меняется от 0 до  $\pi$ , затем от π до 2π и т.д. через большие интервалы времени между последовательными изменениями фазы, то можно заметить, что в последнем случае центральная компонента спектра излучения становится очень малой. Например, при  $T_{\rm p} = T/2$ , она уменьшается в  $\tau/T$  раз. В этом последнем случае, чтобы получить заметный эффект генерации серии импульсов необходимо взаимодействие многих спектральных компонент гребенчатого спектра излучения с резонансным фильтром. Тогда период изменения фазы поля должен быть сравним со временем фазовой релаксации резонансных частиц в фильтре, что накладывает существенное ограничение на частоту следования импульсов. Поэтому метод, предложенный в предыдущих работах [1-8], накладывает достаточно высокие требования к резонансным средам для применения в скоростных системах оптической связи. Рассмотренный в данной работе метод снимает эти ограничения.

### Литература

- Helistö P., Tittonen I., Lippmaa M., Katila T.: Phys. Rev. Lett. 66, no 15, 2037–2040 (1991)
- Shakhmuratov R.N., Vagizov F., Kocharovskaya O.: Phys. Rev. A 84, no 4, 043820 (2011)
- Shakhmuratov R.N., Vagizov F.G., Kocharovskaya O.A.: Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 78, no 3, 199–202 (2014)
- Шахмуратов Р.Н.: Управление одиночными фотонами с помощью оптически плотных сред. Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2011. Ежегодник, с. 37. Казань: ФизтехПресс 2012.
- Шахмуратов Р.Н., Вагизов Ф.Г.: Управление формой однофотонных волновых пакетов с помощью оптически плотных резонансных поглотителей. Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского. Ежегодник 2014, стр. 138. Казань: ФизтехПресс 2015.
- Шахмуратов Р.Н.: Восстановление излучения, поглощённого оптически плотной средой. Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2012. Ежегодник, стр. 42. Казань: ФизтехПресс 2013.
- 7. Shakhmuratov R.N.: Phys. Rev. A 85, no 2, 023827 (2012)
- Kwong C.C., Yang T., Delande D., Pierrat R., Wilkowski D.: Phys. Rev. Lett. 115, no 22, 0223601 (2015)
- 9. Shakhmuratov R.N.: JETP Letters 117, no 3, 189-195 (2023)

# Проявление памяти и бабочка в фотонном эхо на ионах эрбия в LuLiF<sub>4</sub> и YLiF<sub>4</sub>

А. М. Шегеда, С. Л. Кораблева\*, О. А. Морозов, В. Н. Лисин, Н. К. Соловаров, В. Ф. Тарасов

Лаборатория нелинейной оптики, лаборатория спиновой физики и спиновой химии, лаборатория радиоспектроскопии диэлектриков

При измерении зависимости интенсивности фотонного эха в образцах  $YLiF_4$  и LuLiF<sub>4</sub> с примесными ионами эрбия  $Er^{3+}$  от ориентации, величины и направления изменения магнитного поля обнаружен эффект памяти – гистерезис. В образце записывается и запоминается на время не менее 6 ч при температуре 2 К предыстория его нахождения в магнитном поле определённого направления и величины. Эффект критически зависит от ориентации оптической оси образцов относительно внешнего магнитного поля.

# Manifestation of memory and butterfly in the photon echo on erbium ions in $LuLiF_4$ and $YLiF_4$

A. M. Shegeda, S. L. Korableva\*, O. A. Morozov, V. N. Lisin, N. K. Solovarov, V. F. Tarasov

Laboratory of nonlinear optics, Laboratory of spin physics and spin chemistry, Laboratory of radiospectroscopy of dielectrics

The memory effect in the form of hysteresis has been detected in the measured dependence of the intensity of the photon echo in  $YLiF_4$  and  $LuLiF_4$  samples with  $Er^{3+}$  impurity ions on the orientation, strength, and direction of the magnetic field variation. The prehistory of the location of a sample in the magnetic field with a certain direction and strength is written and stored for no less than 6 h at a temperature of 2 K. The effect crucially depends on the orientation of the optical axis of the sample with respect to the external magnetic field.

## Введение

Диэлектрические кристаллы с примесями редкоземельных ионов рассматриваются последние 20 лет в качестве перспективных кандидатов для создания устройств оптических квантовых процессоров (элементов памяти, повторителей, преобразователей информации между оптическим и микроволновым диапазонами частот). Ионы эрбия являются одной из наиболее часто изучаемых редкоземельных примесей, поскольку обладают резонансными переходами в привлекательной для передачи информации области частот. Реализованы различные оптические протоколы квантовой памяти и квантового процессинга на кристаллах с примесями эрбия [1-3]. Основным условием успешности работы квантовых процессоров является большое время жизни когерентности на участвующих резонансных оптических и магнитных переходах, поэтому измерение времени жизни когерентности методом наблюдения двухили трёх-импульсного эха является непременным этапом изучения таких кристаллов.

### Условия эксперимента

В настоящей работе изучалась зависимость интенсивности фотонного эха (ФЭ) в диэлектрических монокристалах LuLiF<sub>4</sub> и YLiF<sub>4</sub> с ионами эрбия разной концентрации от напряжённости, направления (относительно оптических осей кристаллов) и знака изменения (увеличение уменьшение) внешнего постоянного магнитного поля. Кристаллы были выращены в Казанском (Приволжском) федеральном университете методом Бриджмена-Стокбаргера с концентрацией ионов Er<sup>3+</sup> от 0.0015 до 0.1 ат.%. Обращённое двухимпульсное ФЭ наблюдалось при температуре 2 К на длине волны 653.05 нм для образцов YLiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, и 653.28 нм для LuLiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> (переход  ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}F_{9/2}$ ). Возбуждающие ФЭ лазерные импульсы k1 и k2 длительностью  $\tau = 12$  нс генерировались перестраиваемым лазером на красителе оксазин 17. Задержка  $t_{12}$  между лазерными импульсами менялась в пределах 33÷90 нс.

Спектральная ширина лазерных импульсов 0.015 нм. Вследствие большой разницы между g-факторами в основном и возбуждённом состоянии в этих кристаллах [4–6] в магнитном поле порядка 1 кЭ расщепление резонансных уровней, особенно для импульсов о-поляризации, пре-

<sup>\*</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет (Kazan (Volga Region) Federal University).

вышает ширину спектра лазерного импульса. Поэтому при изменении величины *H* проводилась подстройка под частоту резонансного перехода по максимуму сигнала ФЭ.

### Экспериментальные результаты

Нами снималась зависимость I(H) интенсивности ФЭ от напряжённости (до  $H_{\rm max} \sim 1.2$  кЭ) и направления постоянного магнитного поля при разных ориентациях осей образцов в магнитном поле. Величина H менялась с заданным шагом в программе LabView. В этой же программе записывались осциллограммы наблюдаемых сигналов. При частоте повторения лазерных импульсов 12 Гц и 64-кратном накоплении сигнала время последовательного изменения значения магнитного поля (порядка нескольких секунд) намного превышало характерные времена релаксации населённости и когерентности в атомной подсистеме Er.

Введём обозначения  $\Delta_{\parallel}$  и  $\Delta_{\perp}$ , показывающие отклонения угла  $\angle(C,\mathbf{H})$  от параллельного или перпендикулярного, соответственно. Тогда основные особенности в поведении  $\Phi \Im$  в магнитном поле можно разделить на два случая:

- Ось *C* кристалла параллельна или составляет небольшой угол с направлением внешнего магнитного поля (Δ<sub>||</sub> < 5°). Первый лазерный импульс k1⊥H (π- и σ-поляризации).
- Ось *C* кристалла перпендикулярна (или почти перпендикулярна) направлению внешнего магнитного поля (Δ<sub>⊥</sub> < 5°). Здесь возможны два варианта: первый лазерный импульс k1||*C* (α-поляризация) и k1⊥*C* (π- и σ-поляризации).

В первом случае, если  $\Delta_{\parallel} = 0$ , с увеличением магнитного поля от нуля до 200÷300 Э в исследованных образцах происходит рост I(H) почти на порядок, а затем спад I(H), зависящий от времени задержки  $t_{12}$ . Эта

зависимость I(H) зеркально симметрична относительно нулевого значения магнитного поля и повторяется независимо от того, в каком направлении меняется величина H в интервале  $+H_{\text{max}} \leftrightarrow -H_{\text{max}}$ .

Если нет точного выполнения условия  $C||\mathbf{H}$ , то есть  $\Delta_{\parallel} \neq 0$ , поведение I(H) принципиально меняется. Зависимость  $I(H\uparrow)$ , полученная при увеличении напряжённости поля от H = 0 до  $H_{\text{max}}$  (независимо от знака, то есть полярности магнитного поля), не всегда повторяется при уменьшении поля  $(I(H\downarrow))$  от  $H_{\text{max}}$  до 0, как это происходит при  $C||\mathbf{H}$ . Результат зависит от направления изменения магнитного поля, величины и знака  $\Delta_{\parallel}$  и предыстории нахождения образца в магнитном поле. Зависимости I(H) для образца LuLiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> (0.025 ат.%) при углах  $\angle(C,\mathbf{H}) = \pm 2^{\circ}$  и задержке  $t_{12} = 60$  нс приведены на рис. 1.

Видно, что каждый раз после смены полярности (прохождения точки H = 0) зависимости  $I(H\uparrow)$  и  $I(H\downarrow)$  сильно отличаются, совпадают в точке H = 0 и напоминают петлю гистерезиса. Однако, если полярность магнитного поля не меняется, то все повторные измерения I(H) совпадают с зависимостью, полученной при уменьшении напряжённости поля от ±H<sub>max</sub> до 0 (см. кривые 3-5 на рис. 1а). Изменённая зависимость при увеличении |Н| получается только один раз ("одноразовый гистерезис") после смены полярности Н (кривые 2, 6 на рис. 1а). При этом всегда наблюдаются "зеркальные" (относительно оси  $|\mathbf{H}| = 0$ ) зависимости I(H), по форме напоминающие "крылья бабочки". Изменение знака угла  $\angle(C, \mathbf{H})$  не приводит к зеркальному повторению гистерезиса. Наблюдается "инвертированный гистерезис", когда зависимости  $I(H\uparrow)$ и  $I(H\downarrow)$  меняются местами (см. рис. 1).

Изменение поляризации лазерных импульсов качественно не меняет наблюдаемый гистерезис. При уменьшении  $t_{12}$  и неизменной величине  $\Delta_{\parallel}$  контрастность, то есть разница между верхней и нижней петлёй гистерезиса, уменьшается.



**Puc. 1.** Интенсивность ΦЭ в LuLiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> (0.025 at.%) для импульсов π-поляризации. **a** – угол  $\angle(C,\mathbf{H}) = -2^{\circ}$ . Видно, что  $I(H\downarrow) = I(H\uparrow)$  (кривые 3, 4, 5) при повторных измерениях в поле одной полярности, а при смене полярности магнитного поля происходит однократное (зеркальное относительно оси  $\mathbf{H} = 0$ ) изменение  $I(H\uparrow)$  (кривые 2 и 6). **б** – угол  $\angle(C,\mathbf{H}) = +2^{\circ}$ . В поле одной полярности при повторных измерениях  $I(H\downarrow) = I(H\uparrow)$  (кривые 2 и 6). **б** – угол  $\angle(C,\mathbf{H}) = +2^{\circ}$ . В поле одной полярности при повторных измерениях  $I(H\downarrow) = I(H\uparrow)$  (кривые 3, 4, 5). При смене полярности магнитного поля происходит однократное (зеркальное оси  $|\mathbf{H}| = 0$ ) изменение  $I(H\uparrow)$  (кривые 2 и 6).


**Рис. 2.** Появление несовпадения зависимости I(H) при увеличении и уменьшении величины H в образце  $YLiF_4:Er^{3+}$  (0.05 ат.%). Угол  $\angle(C,\mathbf{H}) = -2^\circ$ ,  $t_{12} = 60$  нс. В полях до 390 Э (**a**, **б**) зависимости  $I(H\uparrow)$  и  $I(H\downarrow)$  совпадают. При дальнейшем увеличении магнитного поля (**b**) возникает гистерезис – зависимости  $I(H\uparrow)$  и  $I(H\downarrow)$  не совпадают.

Существование гистерезиса и отсутствие его в зависимости I(H), если полярность поля не меняется, показывают, что в магнитном поле формируется перестраиваемая память. Можно в общем случае описать эффект памяти соотношением:  $I(H\uparrow) \neq I(H\downarrow)$ . При  $\Delta_{\parallel} \neq 0$  и некоторых значениях магнитного поля интенсивности  $I(H\uparrow)$  и  $I(H\downarrow)$  могут отличаться на порядок. Важно, что независимо от знака H и угла  $\angle(C,\mathbf{H})$ , все зависимости сходятся в точке H = 0, т.е. I(H=0) = const.

При повороте оси *C* образцов в вертикальной плоскости, перпендикулярной k1, с увеличением угла  $\angle(C,\mathbf{H})$  от  $\pm 15^{\circ}$  до  $\pm 85^{\circ}$ , I(H) быстро спадает с ростом *H*, а гистерезис не наблюдается.

Возникает вопрос, если образец запоминает своё нахождение в поле H определённой величины и полярности, допустим  $H_{\text{max}}$ , то при каком значении  $H_{\text{start}}$  магнитного поля противоположной полярности начнётся стирание этой памяти? Для этого надо посмотреть, начиная с какого значения +H будет возникать "бабочка". Результаты для образца YLiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> (0.05 ат.%) при  $t_{12} = 60$  нс приведены на рис. 2. Очевидно, что полученное для этого образца значение поля  $H_{\text{start}} \approx 400$  Э зависит от угла  $\angle(C,\mathbf{H})$  (при  $\Delta_{\parallel} = 0$  гистерезиса нет) и является скорее оценочной, а не универсальной величиной для всех образцов.

Что касается стирания "памяти" со временем, измерения показали, что после паузы в 2 ч, когда магнитное поле было выключено и лазерные импульсы не подавались на образец  $YLiF_4:Er^{3+}$  (0.1 ат.%), контрастность бабочки изменилась незначительно. К сожалению, наш криостат не может поддерживать температуру 2 К более 6 ч и это не позволяет детально изучить стирание "памяти" со временем.

Теперь рассмотрим другую геометрию эксперимента, когда ось  $C \perp \mathbf{H}$ , а лазерные импульсы направлены вдоль оси C ( $\alpha$ -поляризация).

В этом случае зависимость I(H) эха от магнитного поля приобретает другой вид (см. рис. 3), а проявление памяти ещё более критичным образом зависит теперь от ортогональности *C* и **H**. Уже при  $\Delta_{\perp} \approx \pm 0.16^{\circ}$  появляется заметный гистерезис, а при  $\Delta_{\perp} > \pm 0.7^{\circ}$  в исследуемых образцах при H > 100 Э, даже при задержке



**Puc. 3.** Зависимость I(H) в образце LuLiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> (0.025 ar.%) при задержке  $t_{12} = 33$  нс, α-поляризации лазерных импульсов и разных значениях  $\Delta_{\perp}$ .

 $t_{12} = 33$  нс, когда гистерезис проявляется слабее, чем при  $t_{12} = 60$  нс, практически зануляется нижняя ветвь гистерезиса.

Наконец, в случае, когда ось *C* кристалла перпендикулярна (или почти перпендикулярна) направлению внешнего магнитного поля ( $\Delta_{\perp} < 5^{\circ}$ ), а  $\mathbf{k} \mathbf{1} \perp C$  ( $\pi$ - и  $\sigma$ -поляризации), гистерезис не наблюдается.

## Обсуждение

Необычное поведение кристаллов двойных фторидов с редкоземельными примесями в магнитном поле было замечено ещё в работе [7], где при вращении образца вокруг оси *С* менялся спектр ЭПР.

Измерение I(H) в YLiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> и LuLiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> ранее проводилось в работах [4–6, 8, 9]. Результаты интерпретировались на основе представления о быстрой переориентации магнитных моментов ионов эрбия и ядер ближайшего окружения во время действия резонансных оптических импульсов и "замораживании" спектральной диффузии. В [4–6] при изучении зависимости I(H) полярность магнитного поля не менялась, поэтому гистерезис там не мог проявиться.

Существование гистерезиса при изменении магнитного и электрических полей обычно связывается с формированием ферромагнитных или электрических поляризационных доменов. Насколько нам известно, о первом наблюдении гистерезиса и магнитной памяти в кристалле с примесями редких земель (эрбий в иттрий алюминиевом гранате) было сообщено в работе [10]. Наблюдаемый там гистерезис в сдвиге резонансной частоты ЭПР ионов эрбия в зависимости от знака изменения магнитного поля интерпретировался как существование магнитного фазового перехода при температуре между 445 и 191 мК и возникновение при этом слабого ферромагнетизма в системе примесных ионов эрбия. В настоящей работе, гистерезис наблюдался при температуре 2 К, значительно превышающей указанную температуру фазового перехода. Ранее сообщалось, что поляризационные домены могут индуцироваться в диэлектрических кристаллах при воздействии интенсивного лазерного излучения [11, 12]. Для проверки возможности такого механизма формирования памяти нами были проведены контрольные эксперименты. Магнитное поле изменялось от нуля до максимального значения и обратно к нулю при выключенных лазерных импульсах. Затем менялась полярность магнитного поля, включались лазерные импульсы и наблюдалась зависимость I(H). Наблюдаемая при этом петля гистерезиса оказалась точно такой же, как и в случае, когда лазерные импульсы не выключались. В нашем случае эффект памяти слабо зависит от концентрации эрбия. Поэтому мы полагаем, что память обусловлена не образованием ферромагнитных или поляризационных доменов, а связана с локальным изменением свойств кристаллического окружения примесного иона.

Кристалл YLiF<sub>4</sub> имеет тетрагональную структуру и принадлежит к пространственной группе симметрии I41/а (С<sub>64b</sub>), для которой отсутствует инверсионная симметрия. Поэтому в кристалле возможен магнитоэлектрический эффект, заключающийся в том, что внешнее магнитное поле Н индуцирует электрическую поляризацию Р [13]. Эта поляризация, возникающая под действием внешнего магнитного поля благодаря статическому магнитоэлектрическому эффекту, является результатом либо изменения пространственного положения ионов в кристаллической решётке, либо изменения пространственной ориентации электронных оболочек [13]. Эта перестройка сопровождается изменением термодинамического потенциала кристалла. При увеличении магнитного поля до какого-то критического значения возможно появление локального минимума термодинамического потенциала, приводящего к созданию метастабильного состояния, остающегося стабильным при уменьшении магнитного поля. Вследствие обратного магнитоэлектрического эффекта локальная электрическая поляризация этого состояния создаёт в образце внутреннее локальное магнитное поле. Поэтому это состояние имеет комбинированный магнитоэлектрический характер. При изменении направления магнитного поля локальное магнитное поле этого состояния сохраняет свою устойчивость в магнитных полях, не превышающих критического значения. В критическом поле другого знака происходит изменение знака электрической поляризации и направления магнитного поля. При этом характер невзаимности оптических свойств инвертируется. В соответствии с рис. 2, величина критического поля для данной геометрии эксперимента находится в пределах от 386 до 493 Э. Наличие такого локального магнитного поля приводит к гистерезису оптических свойств. Невзаимность оптических свойств кристаллов во внешнем магнитном поле (зависимость оптических свойств от направления волнового вектора и направления магнитного поля) при резонансном взаимодействии оптического излучения с оптически активными центрами можно объяснить интерференцией электрических и магнитных дипольных переходов. Такая интерференция возможна благодаря динамическому магнитоэлектрическому эффекту, при котором на каждом из примесных ионов эрбия поля лазерных импульсов создают осциллирующие на резонансной частоте намагниченность и поляризацию [14-18].

В момент  $2t_{12}$  обе компоненты участвуют в формировании сигнала ФЭ. Регистрируемый сигнал интенсивности излучённого ансамблем ионов эрбия света в момент эха представляет собой сфазированную сумму вкладов каждого иона, пропорциональную квадрату модуля суммы электрической и магнитной поляризаций иона:

$$I_{ge} \sim |\langle g | \hat{H}_{\rm E} + \hat{H}_{\rm M} | e \rangle|^2 \ , \label{eq:Ige}$$

где  $\langle g |$  и  $| e \rangle$ - основное и возбуждённое состояние резонансного перехода,  $\hat{H}_{\rm E}$  и  $\hat{H}_{\rm M}$ - операторы электрического и магнитного дипольных переходов, соответственно. Если

одновременно разрешены электрический и магнитный дипольные переходы, при наличии магнитоэлектрической связи в вероятности взаимодействия появляется слагаемое, пропорциональное произведению компонент магнитного и электрического полей. Знак этого члена зависит от фазовых соотношений между электрической и магнитной компонентами. При изменении направления волнового вектора оптического импульса k фаза электрической поляризации изменяется на 180°, а при изменении направления магнитного поля Н на 180° изменяется фаза магнитной компоненты. Это приводит к невзаимности оптических свойств. Величина отклика резонансной системы на оптическое возбуждение будет зависеть от направления волнового вектора и от направления магнитного поля. Математически вклад в вероятность перехода такого интерференционного члена можно описать выражением вида:

 $I_{\text{int}} \sim \cos(\angle(\mathbf{kH}))$ .

В кристаллической структуре  $Y(Lu)LiF_4$  имеется одна винтовая ось симметрии четвёртого порядка, направленная вдоль кристаллографической оси *С*. Для объяснения экспериментальных результатов нам надо предположить, что поляризация магнитоэлектрического метастабильного состояния направлена вдоль этой оси.

При таких предположениях детальный анализ [19] поведения  $\Phi$ Э в кристаллах Y(Lu)LiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> в магнитном поле при различных ориентациях k, C и H не противоречит экспериментальным результатам, и может объяснить возникновение гистерезиса (памяти).

## Выводы

В диэлектрических кристаллах в  $YLiF_4$  и  $LuLiF_4$  с широким набором концентраций парамагнитной примеси эрбия при температуре 2 К наблюдается гистерезис в зависимости интенсивности фотонного эха от магнитного поля.

Существование памяти – гистерезиса, критически связано с ориентацией образцов в магнитном поле. Гистерезис наблюдается, если вектора k, C и H лежат в одной плоскости и нет точного выполнения условий:  $C||\mathbf{H}|$  или  $C \perp \mathbf{H}$ .

В исследованных образцах при температуре 2 К на длительное время (часы) записывается и запоминается предыстория их нахождения в магнитном поле определённой ориентации, величины и полярности. Для стирания и перезаписывания "памяти" о нахождении образцов в магнитном поле необходимо превысить некоторое пороговое значение поля  $H_{\text{start}}$  противоположного направления.

Предполагается, что зависимость интенсивности фотонного эха от направления магнитного поля и его ориентации относительно кристаллографических осей обязана интерференции электрических и магнитных дипольных переходов в условиях существования в образце магнитоэлектрического эффекта.

Полученные результаты позволяют по-новому взглянуть на работу в магнитных полях оптических устройств с кристаллами в YLiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> и LuLiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>.

Исследования сотрудниками КФТИ проводились в рамках выполнения госзадания ФИЦ КазНЦ РАН.

- Fernandez-Gonzalvo X., Chen Y.-H., Yin Ch., Rogge S., Longdell J.: Phys. Rev. B 92, 062313 (2015)
- Rancic M., Hedges M.P., Ahlefeldt R.L., Rogge S., Longdell J.: Nature Phys. 14, 50 (2018)
- Car B., Veissier L., Louchet-Chauvet A., Le Gouet J.-L., Chaneliere T.: Phys. Rev. Lett. 120, 197401 (2018)
- 4. Lisin V.N., Shegeda A.M.: JETP Lett. 96, 5, 298-302 (2012)
- 5. Лисин В.Н., Шегеда А.М., Самарцев В.В.: Фотонное эхо в слабом импульсном магнитном поле и эффект Зеемана. Измерение g-факторов основного и возбужденного состояний парамагнитного иона Er<sup>3+</sup> в монокристаллах LuLiF<sub>4</sub> и YLiF<sub>4</sub>. Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2014. Ежегодник, стр. 24–29. Казань: ФизтехПресс 2015.
- Lisin V.N., Shegeda A.M., Samartsev V.V.: Laser Phys. Lett. 12, 025701 (2015)
- 7. Кораблёва С.Л.: ФТТ 20, 3701 (1978)
- Wannemacher R., MacFarlane R.M., Wang Y.P., Sox D., Boyeand D., Meltzer R.: J. Lumin. 48–49, 309 (1991)
- Minnegaliev M.M., Baibekov E.I., Gerasimov K.I., Moiseev S.A., Smirnov M.A., Urmancheev R.V.: Quantum Electron. 47, 778 (2017)
- Farr W.G., Goryachev M., le Floch J-M., Bushev P., Tobar M.: Appl. Phys. Lett. 107, 122401 (2015)
- 11. Liao P.F., Glass A.M., Humphrey L.M.: Phys. Rev. B 22, 2276 (1980)
- Басун С.А., Каплянский А.А., Феофилов С.П.: ЖЭТФ 87, 2047 (1984)
- 13. Пятаков А.П., Звездин А. К.: УФН 182, 593 (2012)
- 14. Jung J.H., Matsubara M., Arima T., He J.P., Kaneko Y., Tokura Y.: Phys. Rev. Lett. **93**, 037403 (2004)
- Toyoda S., Abe N., Kimura S., Matsuda Y., Nomura T., Ikeda A., Takeyama S., Arima T.: Phys. Rev. Lett. 115, 267207 (2015)
- 16. Toyoda S., Abe N., Arima T.: Phys. Rev. B 93, 201109(R) (2016)
- 17. Нурмухаметов А.Р., Еремин М.В.: ЖЭТФ 162, 390 (2022)
- Васин К.В., Еремин М.В., Нурмухаметов А.Р.: Письма в ЖЭТФ 115, 420 (2022)
- Шегеда А.М., Кораблева С.Л., Морозов О.А., Лисин В.Н., Соловаров Н.К., Тарасов В.Ф.: Письма в ЖЭТФ 117, 4, 264–272 (2023)

# Создание и характеризация люминесцентных зондов для биологических задач

## Э. А. Кокурина, Е. О. Митюшкин, А. В. Леонтьев, Д. К. Жарков, А. Г. Шмелев, М. Н. Лядов, В. Г. Никифоров

Лаборатория квантовой оптики в алмазах

В работе представлены результаты синтеза люминофоров NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er в форме длинных стержней со средними размерами 70 нм ×1.3 мкм и модификации их поверхности молекулами L-цистеина с целью гидрофилизации. Проведённые исследования убедительно показали, что полученные люминофоры обладают апконверсионными свойствами, т.е. способны конвертировать фотоны ближнего ИК-излучения в фотоны видимого спектра (эмиссия ионов  $Er^{3+}$ ), при этом хорошо диспергируются в водных средах с сохранением своих люминесцентных качеств. Это позволяет заключить, что модифицированные люминофоры NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er являются готовыми апконверсионными биозондами для широкого круга биологических приложений.

# Synthesis and characterization of luminescent probes for biological applications

E. A. Kokurina, E. O. Mitushkin, A. V. Leontyev, D. K. Zarkov, A. G. Shmelev, M. N. Lyadov, V. G. Nikiforov

Laboratoty of quantum optics in diamods

The paper presents the results of the synthesis of NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er phosphors in the form of long rods with an average size of 70 nm  $\times$  1.3 µm and hydrophilization of their surface with L-cysteine molecules. The studies have convincingly shown that the phosphors have upconversion properties, i.e., are capable of converting photons of near-IR radiation into photons of the visible spectrum (emission of Er<sup>3+</sup> ions). Being well dispersed in aqueous solutions, the phosphors maintain their luminescent qualities. Combination of these features allows us to conclude that modified NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er phosphors are ready-made upconversion bioprobes for a wide range of biological applications.

#### Введение

Апконверсионные наночастицы (АНЧ) предоставляют интересные возможности для их применения в обширном классе биологических задач, таких как биосенсорика [1], адресная доставка лекарств или биовизуализация [2, 3]. Среди различных типов люминофоров особое внимание привлекают АНЧ на основе фторидных кристаллов, поскольку они обладают превосходной физико-химической стабильностью и яркой апконверсионной люминесценцией [4]. Для создания биосенсоров часто выбирают фторидные кристаллы с матрицей NaYF<sub>4</sub> из-за <del>их</del> низкой энергии фононов решётки (350 см<sup>-1</sup>), что минимизирует энергетические потери на безызлучательную релаксацию лантаноидов, находящихся в промежуточных возбуждённых состояниях.

В работе представлены результаты синтеза и характеризации биозондов с апконверсионной люминесценцией. С помощью хорошо известного гидротермального метода синтеза были получены апконверсионные наночастицы NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er. Гексагональная фаза  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> кристаллической решётки во многом определяет характерную форму в виде вытянутых стержней размерами 60–80 нм  $\times$  1.2–1.5 мкм. Важно также отметить, что наночастицы могут иметь и кубическую фазу  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> с иной мор-

фологией [5]. В нашем случае выбор гексагональной структуры обусловлен свойствами кристаллического поля, которое способствует излучательной релаксации редкоземельных ионов, что существенно повышает квантовый выход люминесценции. Синтезированные АНЧ имеют олеатную оболочку, что придаёт им гидрофобные свойства. Для использования же АНЧ в роли биозондов необходимо, чтобы их поверхность была гидрофильной. С этой целью проводится замена олеатной оболочки на молекулы L-цистеина (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>S). Отметим, что выбор аминокислоты L-цистеина также обеспечивает возможность дальнейшей модификации АНЧ: функциональные группы -NH<sub>2</sub>, -COOH и -SH позволяют присоединять различные биомолекулы для решения таких задач, как транспорт лекарств, био-распознавание, адресная доставка, фототерапия и др. [6].

# Синтез

Наночастицы NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er синтезировали с помощью гидротермального метода [7–9].

В качестве исходных реагентов, содержащих редкоземельные элементы, использовались их нитраты (Aldrich Chemical Company. Inc, USA). Приготовление раствора для синтеза происходило по следующей процедуре. 1.2 г NaOH было растворено в 2 мл дистиллированной воды. Затем добавляли 8 мл этанола и 20 мл олеиновой кислоты. Полученный раствор перемешивался в течении 20 мин до получения гомогенной смеси. Затем в раствор добавляли 0.8 ммоль Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 0.18 ммоль Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и 0.02 ммоль Er(NO<sub>3</sub>), после чего добавляли 8 мл 1.0 М водного раствора NaF. Получившийся раствор перемешивался в течении 30 мин.

Приготовленный ростовой раствор помещался в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым вкладышем объёмом 50 мл, и синтез проводился при температуре 190 °С в течение 24 ч. После охлаждения автоклава частицы сепарировались от олеиновой кислоты с помощью центрифугирования, после чего промывались этанолом и дистиллированной водой несколько раз [10, 11].

Очищенные частицы высушивались в течение 12 ч при 60 °С. После сушки наночастицы были растворены в циклогексане с образованием гомогенной коллоидной суспензии.

## Характеризация

Для исследования морфологии поверхности синтезированные АНЧ помещались на подложку из высоколегированного проводящего кремния и высушивались. Затем с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) EVO 50 XVP (Carl Zeiss) с системой зондового микроанализа "INCA Energy-350" определялась их форма. Типичные данные, полученные на СЭМ, показаны на рис. 1а. Видно, что АНЧ имеют ярко выраженную стержневую структуру со средними размерами 60–80 нм × 1.2–1.5 мкм [12].

Спектры люминесценции наночастиц были исследованы с помощью модульного спектрофлуориметра HORIBA FL-QM-8075–22-С с возбуждением диодным лазером на длине волны 980 нм и регистрацией с помощью ФЭУ R13456 (Hamamatsu) мультищелочным катодом [13]. Исследуемый препарат был подготовлен следующим образом: по одной капле раствора наночастиц наносилось на две пластины покровного стекла, после чего они склеивались вместе.

Спектр люминесценции на рис. 2а состоит из ряда узких полос. Сопоставляя их и диаграмму энергетических уровней на рис. 26, видно, что полосы с максимумами на длинах волн 522, 542, 655 и 820 нм соответствуют переходам  ${}^{2}H_{11/2} \leftrightarrow {}^{4}I_{15/2}, {}^{4}S_{3/2} \leftrightarrow {}^{4}I_{15/2}, {}^{4}F_{9/2} \leftrightarrow {}^{4}I_{15/2}$  и  ${}^{4}I_{9/2} \leftrightarrow {}^{4}I_{15/2}$ ионов эрбия  $\mathrm{Er}^{3+}$ . Таким образом, представленные данные свидетельствуют о том, что люминесценция возникает благодаря излучательной релаксации с возбуждённых уровней ионов эрбия  $\mathrm{Er}^{3+}$  [14, 15].

На рис. За представлена зависимость спектра люминесценции от мощности лазерного возбуждения на длине волны 980 нм. Для анализа удобно представить данную зависимость для каждой полосы в двойном логарифмическом масштабе, как это сделано на рис. Зб. Такой способ позволяет нелинейный процесс

$$I(P) = GP^n,\tag{1}$$

где I – наблюдаемая интенсивность, P – мощность лазерного возбуждения, G – коэффициент пропорциональности и n – степень нелинейности, представить в линейном виде:

$$\ln(I) = \ln(G) + n\ln(P) . \tag{2}$$

Из рис. Зб видно, что степень нелинейности n для всех полос лежит в интервале 1 < n < 2, что явно указывает на двухфотонный характер возбуждения наблюдаемой люминесценции в соответствии со схемой на рис. 26.

Кинетика люминесценции с регистрацией на различных длинах волн показана на рис. 4. Возбуждение осуществлялось импульсами длительностью 0.5 мс. Во время действия импульсов видно характерное нарастание сигнала. Видно, что после действия импульса кинетика люминесценции имеет близкое к моноэкспоненциальному затухание с характерными временами 0.1 мс (520 нм), 0.1 мс (540 нм), 0.2 мс (650 нм), 0.4 мс (800 нм) и 0.1 мс (850 нм). Представленные значения времён затухания люминесценции свидетельствуют о



Рис. 1. а Изображение синтезированных частиц в форме стержней, полученное на электронном сканирующем микроскопе; б яркая апконверсионная люминесценция частиц в циклогексане при лазерном облучении на длине волны 980 нм.



Рис. 2. а Спектр апконверсионной люминесценции частиц при лазерном возбуждении на длине волны 980 нм. 6 Схема уровней и переходы в апконверсионной системе  $Yb^{3+} \leftrightarrow Er^{3+}$ .

преимущественно излучательном характере релаксации. Отсутствие безызлучательных потерь косвенно указывает на высокую степень кристалличности синтезированных АНЧ.



**Рис. 4.** Нормированная кинетика люминесценции наночастиц на длинах волн 520, 540, 650, 800 и 850 нм при импульсном возбуждении на 980 нм длительностью 0.5 мс.



Рис. 3. а Зависимость спектра апконверсионной люминесценции частиц от мощности лазерного возбуждения на длине волны 980 нм. 6 Зависимость интенсивности люминесценции на длинах волн 520, 540, 650, 800 и 850 нм от мощности лазера в двойном логарифмическом масштабе.

# Поверхностная модификация частиц для биологических задач

Для применения АНЧ в биологических задачах необходимо, чтобы их поверхность была гидрофильной. Поскольку после синтеза АНЧ обладают гидрофобной олеатной оболочкой, необходима модификация поверхности для изменения свойств АНЧ. В данной работе для замены олеатной оболочки были выбраны молекулы L-цистеина (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>S). Процедура состояла в следующем. АНЧ были диспергированы в хлороформе; заранее был приготовлен водный раствор L-цистеина с концентрацией 0.2 моль/л. После этого рН раствора был доведён до значения 10 путём добавления 0.5 М водного раствора КОН. Далее раствор L-цистеина был перелит к дисперсии наночастиц в хлороформе до получения двухфазной системы. Смесь нагревали до 90 °C на силиконовой бане с интенсивно работающей магнитной мешалкой. По мере испарения хлороформа взвесь АНЧ переходила в водный слой. На дне колбы со временем образовывался осадок из олеиновой кислоты. Полученную смесь очищали путём



Рис. 5. а Изображение частиц после модификации поверхности, полученное на электронном сканирующем микроскопе. б Спектр апконверсионной люминесценции частиц после модификации при лазерном возбуждении на длине волны 980 нм.

добавления этанола в соотношении 1:1 до помутнения раствора и растворения олеиновой кислоты. Затем смесь помещали в центрифугу для полного разделения при 6000 об/мин на 7 мин. Полученный осадок вновь диспергировали в дистиллированной воде, а олеиновая кислота оставалась в водно-спиртовом растворе.

На рис. 5а показано изображение АНЧ, полученное на СЭМ, на котором видно, что произведённая модификация поверхности не привела к изменению морфологии АНЧ. Эксперимент показал, что АНЧ в водной среде не выпадают в осадок, что подтверждает их гидрофильные свойства; они обладают яркой апконверсионной люминесценцией при лазерном возбуждении на длине волны 980 нм, спектр которой представлен на рис. 5б.

#### Заключение

Синтезированы люминофоры NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er, имеющие форму вытянутых стержней размерами 60–80 нм ×1.2–1.5 мкм. Проведённые исследования показали, что полученные частицы обладают апконверсионной люминесценцией: при лазерном возбуждении на длине волны 980 нм наблюдается яркая эмиссия ионов Er<sup>3+</sup> в видимом диапазоне. После модификации поверхности молекулами L-цистеина АНЧ приобрели гидрофильные свойства – они хорошо диспергируются в водных средах, при этом сохраняют апконверсионные свойства. Таким образом, полученные АНЧ являются апконверсионными зондами, готовыми к применению в биологических средах.

- 1. Jiang W., Yi J., Li X., Niu N., He F., Chen L.: Biosensors 12, 1036 (2022)
- 2. Rosal B., Jaque D.: Meth. Appl. Fluoresc. 7, 022001 (2019)
- Li H., Tan M., Wang X., Li F., Zang Y., Zhao L., Yang Ch., Chen G.: J. Amer. Chem. Soc. 142, 2023 (2020)
- 4. Bing Chen B., Wang F.: Trends in Chemistry 2, 427 (2020)
- Tu D., Liu Y., Zhu H., Li R., Liu L., Chen X.: Angew. Chem. Int. Ed. 125, 1166 (2013)
- 6. Rabenau A.: Angew. Chem. Int. Ed. 24, 1026 (1985)
- Shang Y., Hao S., Liu J., Tan M., Wang N., Yang C., Chen G.: Nanomaterials 5, 218 (2015)
- 8. Ren G., Zeng S., Hao J.: J. Phys. Chem. C 115, 20141 (2011)
- 9. Wen X., Yang J., He B., Gu Z.: Current Appl. Phys. 8, 535 (2008)
- Runowski M., Woźny P., Lis S., V. Lavín, Martín I.R.: Adv. Mater. Tech. 5, 1901091 (2020)
- Zou W.Q., Visser C., Maduro J.A., Pshenichnikov M.S., Hummelen J.C.: Nature Photonics 6, 560 (2012)
- Жарков Д.К, Митюшкин Е.О., Леонтьев А.В, Нуртдинова Л.А., Шмелев А.Г.: Изв. РАН. сер. физ. 12, 1736 (2023)
- Шмелев А.Г., Жарков Д.К., Леонтьев А.В., Нуртдинова Л.А., Шмелев А.Г., Никифоров В.Г.: Изв. РАН. сер. физ. 12, 1719 (2022)
- Митюшкин Е.О., Жарков Д.К., Леонтьев А.В., Нуртдинова Л.А., Шмелев А.Г., Никифоров В.Г.: Изв. РАН. сер. физ. 12, 1725 (2023)
- Балашов В.В., Горбаченя К.Н., Герке М.Н., Кисель В.Э., Козлова С.М., Кочуев Д.А., Кулешов Н.В., Лопухин К.В., Федин А.В., Чкалов Р.В.: Изв. РАН. сер. физ. 6, 879 (2022)

# Люминесцентные свойства новых хромофоров с трицианофурановым электроноакцепторным фрагментом, обладающих высокой оптической нелинейностью

Д. Н. Петров, А. Г. Шмелёв, Л. Н. Исламова\*, А. А. Калинин\*, М. Ю. Балакина\*, В. Г. Никифоров

Лаборатория квантовой оптики в алмазах

В работе было проведено исследование люминесценции новых хромофоров, а также сделаны оценки нелинейного оптического коэффициента  $d_{33}$  композитных материалов с внедрёнными хромофорами на основе прозрачных в видимом диапазоне полимеров (тонких плёнок). Данные хромофоры относятся к хромофорам D- $\pi$ -A типа, где в качестве донорного фрагмента выступает карбазол или анилин, в качестве  $\pi$ -спейсера винилхиноксалинилвинил или винилен, а акцепторным фрагментом является трицианофуран. Люминесцентные свойства связаны в основном с наличием трицианофурана. Показано, что в некоторых случаях люминесценция приводит к занижению оценок нелинейного оптического коэффициента  $d_{33}$  как из-за резонансного поглощения второй гармоники лазерного излучения, так и в результате двухфотонных поглощения.

# Luminescent properties of new chromophores with a tricyanofuran electron-withdrawing fragment with high optical nonlinearity

D. N. Petrov, A. G. Shmelev, L. N. Islamova\*, A. A. Kalinin\*, M. Yu. Balakina\*, V. G. Nikiforov

Laboratory of quantum optics in diamonds

The work carried out a study of the luminescence of new chromophores, and also assessed the nonlinear optical coefficient  $d_{33}$  of composite materials with embedded chromophores based on polymers (thin films) transparent in the visible range. These chromophores belong to the D– $\pi$ –A type chromophores, where carbazole or aniline acts as a donor fragment, vinylquinoxalinylvinyl or vinylene acts as a  $\pi$ -spacer, and tricyanofuran acts as an acceptor fragment. Luminescent properties are mainly associated with the presence of tricianofuran. It is shown that in some cases luminescence leads to underestimation of the nonlinear optical coefficient  $d_{33}$  due to both resonant absorption of the second harmonic of laser radiation and as a result of two-photon absorption.

#### Введение

 $D-\pi$ -А хромофорами называются молекулярные сопряжённые структуры с высокой поляризуемостью. Хромофоры данного типа состоят из трёх частей: донорного фрагмента,  $\pi$ -сопряжённого мостикового фрагмента, именуемого спейсер или линкер, и акцепторного фрагмента. Хромофоры  $D-\pi$ -А типа имеют оптические свойства, которые зависят от степени внутримолекулярного переноса заряда и способности донорного (D) фрагмента стабилизировать положительный заряд, а акцепторного (A) – отрицательный. В данных молекулярных системах эти свойства могут быть настроены подбором доноров и акцепторов электронов, протяжённостью и строением спейсера, а также взаимным расположением донорных и акцепторных фрагментов в молекуле.

Благодаря своим оптическим свойствам и структуре хромофоры D- $\pi$ -A типа являются перспективными материалами в различных областях, в том числе в органических светодиодах, оптических линиях связи, флуоресцентных датчиках, устройствах нелинейной оптики и т.д. [1, 2]. Исследования в данной области преимущественно сосредоточены на модификации донорных фрагментов и  $\pi$ -спейсера, которые играют ключевую роль в настройке оптических и электрохимических характеристик хромофора. Однако выбор подходящего акцепторного фрагмента также имеет большое значение, поскольку он определяет тип устройства, для которого полученные параметры будут наиболее оптимальными.

Существуют различные хромофоры, некоторые из них демонстрируют люминесценцию, а другие лишены этого свойства. И не всегда можно предсказать до проведения синтеза будет ли люминесцировать новый синтезированный хромофор, глядя только на его химическую формулу. Люминесценция хромофора сама по себе не придаёт ни положительных, ни отрицательных свойств веществу, но

<sup>\*</sup> Лаборатория функциональных материалов, ИОФХ им. А. Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН (Laboratory of Functional Materials, Arbuzov IOPC FRC Kazan Scientific Center of RAS

в нашем случае, при измерении нелинейной активности образцов на основе синтезированных хромофоров, для возбуждения люминесценции может поглощаться часть энергии лазерного излучения либо излучения второй гармоники. И то, и другое искажает экспериментальные данные. С другой стороны, это открывает возможность их применения для люминесцентных приложений, таких как органические светодиоды или флуоресцентные датчики.

В данной работе мы исследовали люминесценцию хромофоров D-π-A типа, провели измерения нелинейнооптического (НЛО) коэффициента, d<sub>33</sub>, композиционных материалов (тонких плёнок) с содержанием хромофора с помощью метода генерации второй гармоники с применением фемтосекундного лазерного излучения с длиной волны несущей λ = 1028 нм.

## Материалы

Синтез хромофоров осуществлялся с использованием реакции Хека. В основе реакции Хека лежит замещение атома водорода при двойной связи на алкильный или арильный радикал, входящий в состав галогенида. Совместно с этим происходит обращение конфигурации двойной связи. В качестве катализатора в данной реакции применяются комплексы палладия. Классическими субстратами в реакции Хека являются диазониевые соли, йодониевые соли, ангидриды и галогениды. Реакция Хека может применятся в процессе синтеза хромофоров D– $\pi$ –A типа [3, 4]. Именно данная реакция была применена нашими коллегами из лаборатории функциональных материалов ИОФХ им. А. Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН для синтеза хромофоров, представленных в данной работе

В процессе изготовления НЛО-материала хромофоры вводятся в полимерную матрицу в качестве молекул-гостей или ковалентно присоединяются к основной или боковой цепи полимера. Нецентросимметричная организация хромофоров в материале является главным условием проявления НЛО-активности в изготовленных плёнках. Этого можно достичь с помощью полинга (электрирования) – ориентации хромофоров в электрическом поле, приложенного к материалу при температуре близкой к температуре стеклования. НЛО-свойства материала сильно зависят от условий, при которых проводилась процедура полинга [5].

Измерение нелинейно-оптических свойств материала с помощью генерации второй оптической гармоники (ГВГ)



Рис. 1. Схема установки измерения интенсивности ГВГ. OSC – фемтосекундный лазер, NF – нейтральный фильтр, PM – измеритель мощности, S – образец закреплённый на гониометре, F – интерференционный и абсорбционные фильтры, D – диафрагма.

является методом количественной оценки нелинейных свойств плёнок. В отличие от классических количественных методов используемый нами метод генерации второй гармоники не требует точного знания значений показателей преломления образцов, что значительно упрощает получение информации о свойствах нелинейнооптического материала. Также этот метод оказывается полезным для относительных измерений нелинейнооптичекого отклика образцов со схожими структурами хромофоров. Измерение нелинейно-оптических свойств проводились с помощью установки, представленной на рис. 1 [6]. Излучение фемтосекундного лазера с длиной волны несущей 1028 нм попадало на образец после прохождения через диск нейтрального фильтра. Сам образец располагался на гониометре для того, чтобы иметь возможность изменять угол падения лазерного излучения от 0° до 90°. За образцом располагались интерференционный светофильтр для отсечения накачки и абсорбционные фильтры для исключения боковых засветок на всех длинах волн, кроме зелёного на длине волны 514 нм. Перед измерителем мощности дополнительно размещали диафрагму для геометрического отсечения боковых засветок. Интенсивность второй гармоники образца хромоформа сравнивалась с интенсивностью ГВГ образца с заранее известной нелинейностью - кристаллического кварца. Для определения люминесцентных свойств использовался стандартный метод измерения спектров люминесценции и возбуждения люминесценции образцов, помещённых в кюветное отделение классического спектрофлуориметра.

#### Экспериментальная часть

В лаборатории функциональных материалов ИОФХ им. А. Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН был синтезирован ряд хромофоров, содержащих трицианофуран акцепторы (А) и карбазол или анилин доноры электронов (D), связанные π-электронным мостиком.

Спектры люминесценции получены с использованием модульного спектрофлуориметра HORIBA FLQM7522C с возбуждением светом ксеноновой лампы непрерывного действия и регистрацией с помошью ФЭУ Hamamatsu R13456 с мультищелочным катодом. Канал регистрации и канал возбуждения оснащены двойными монохроматорами с фокусным расстоянием 380 мм. В канале регистрации люминесценции установлена пара решёток 1200 шт/мм с блеском 500 нм и ФЭУ Hamamatsu R13456-11 с термоэлектрическим охлаждением до -70 °C. В канале возбуждения установлен двойной монохроматор с турелями, укомплектованными набором решёток 600 шт/мм (блеск 1250 нм), 1200 шт/мм (блеск 500 нм) и 1800 шт/мм (блеск 250 нм). И возбуждение и канал люминесценции оборудованы автоматическими поляризаторами. Для возбуждения люминесценции используются ксеноновая лампа высокого давления мощностью 75 Вт.

Тонкие плёнки были отлиты на стеклянных подложках (с толщиной 100 мкм) из раствора полимера



Рис. 2. Структурное изображение D– $\pi$ –A хромофора: а состава карбазол-винилхиноксалинилвинил-трицианофуран; б состава анилинвинилхиноксалинилвинил-трицианофуран; в состава анилин-винилентрицианофуран.

в растворителе методом наливки при вращении (спинкоатинг). После отливки образцы помещались в вакуумный сушильный шкаф при комнатной температуре на 10–16 ч для удаления остатков растворителя. Для хромофора состава карбазол-винилхиноксалинилвинилтрицианофуран (рис. 2а) была изготовлена плёнка из ПММА с добавлением хромофора в количестве 20% и 25% (образцы 1079 и 1203, соответственно). Для хромофора состава анилин-винилхиноксалинилвинилтрицианофуран (рис. 2б) изготовлена плёнка из ПММА с содержанием хромофора 25% и 40% (образцы 1184 и 1305, соответственно). Для хромофора состава анилинвинилен-трицианофуран (рис. 2в) изготовлена плёнка из ПММА с содержанием хромофора 15% и 25% (образцы 1520 и 1328, соответственно).

Нелинейно оптический коэффициент  $d_{33}$  определяли сравнивая интенсивность ГВГ опорного материала с интенсивностью ГВГ приготовленных образцов. Генерация лазерных импульсов осуществлялась при следующих параметрах: длина волны несущей излучения 1028 нм, длительность импульсов 200 фс, частота следования импульсов 3 кГц, энергия импульса 164 мкДж со средней мощностью излучения 492 мВт. Диаметр пучка составлял 3 мм, что соответсвует пиковой интенсивности импульса около 11.6 ГВт/см<sup>2</sup>. В качестве источника опорного сигнала применялся кристалл  $\alpha$ -кварца. НЛО-коэффициент  $d_{33,s}$  образца оценивался следующим образом [7]:

$$\frac{d_{33,s}}{d_{11,q}} = \sqrt{I_s / I_q} \frac{l_{c,q}}{l_s} F,$$

где  $d_{11,q}$  – нелинейный коэффициент кварца (0.45 мкм/В),  $I_s$  и  $I_q$  интенсивности ГВГ от образца и кварца соответственно,  $l_{c,q}$  – длина когерентности для кварца (рассчитана для данных параметров излучения накачки как 13 мкм),  $l_{\rm s}$  – толщина образца, F – поправочный коэффициент (равен 1.2 при  $l_{\rm c,q} >> l_{\rm s}$ ) [8].

Для измерения НЛО-коэффициента *d*<sub>33</sub> образцы подвергались электрированию в поле коронного разряда при температуре близкой к температуре стеклования полимера. Время полинга составляло 20 мин, после чего образец охлаждался в постоянном электрическом поле. Напряжение поля коронного разряда составляло 7 кВ, расстояние между поверхностью плёнки и вольфрамовым игольчатым электродом 1 см.

#### Результаты и обсуждения

В ходе проведённых экспериментов были получены спектры люминесценции и возбуждения изготовленных образцов. Спектры люминесценции и возбуждения полимерных материалов приведены на рис. 3–5. Для всех приготовленных образцов характерно наличие единственной линии в спектре люминесценции. Это может свидетельствовать о том, что испускание квантов света люминесценции происходит с одного возможного низшего энергетического уровня. Перейдём к рассмотрению спектра возбуждения образцов. Для всех образцов характерно наличие линии возбуждения в области вблизи 200 нм. Возникновение данной полосы связано с процессами поглощения лазерного излучения матрицей полимерного материала, в которую были введены хромофоры.

В полимерных плёнках, изготовленных из хромофора состава карбазол-винилхиноксалинилвинил-трицианофуран (образцы 1079 и 1203) и анилин-винилхиноксалинилвинилтрицианофуран (образцы 1184 и 1305), отсутствуют линии возбуждения в области длины волны ГВГ (514 нм). Это говорит о том, что излучение на длине волны второй гармоники не приводит к существенной люминесценции образца. Таким образом можно сделать вывод, что при оценке НЛО-отклика материалов на основе данных хромофоров явлением люминесценции можно пренебречь.

Анализируя спектр возбуждения образцов 1520 и 1328, приготовленных на основе хромофора состава анилин-винилен-трицианофуран, можно заметить, что данные образцы возбуждаются на длинах волн, близких к длине волны ГВГ. Полимерные плёнки на данной длине волны имеют значительную люминесценцию, которая вносит весомый вклад при оценке коэффициентов НЛО образцов, что приводит к занижению коэффициента  $d_{33}$  данных образцов.

На рис. 6 представлена зависимость нормированной интенсивности ГВГ от угла падения лазерного луча полученных полимерных плёнок. Измеренные величины  $d_{33}$  полученных полимерных плёнок составляют: для 1079  $\leq$ 31 пм/В, для 1203  $\leq$ 78 пм/В, для 1184  $\leq$ 37 пм/В, для 1305  $\leq$ 25 пм/В, для 1520  $\leq$ 105 пм/В, и для 1328  $\leq$ 80 пм/В.

Для люминесцирующих образцов мы получаем заниженные значения коэффициентов НЛО. Причин для подобного занижения может быть несколько. В первую очередь, часть интенсивности второй гармоники может



Рис. 3. Спектр люминесценции и возбуждения для плёнки из хромофора состава карбазол-винилхиноксалинилвинил-трицианофуран а с содержанием хромофора в количестве 20%; б с содержанием хромофора в количестве 25%.



Рис. 4. Спектр люминесценции и возбуждения для плёнки из хромофора состава анилин-винилхиноксалинилвинил-трицианофуран а с содержанием хромофора в количестве 25%; б с содержанием хромофора в количестве 40%.



Рис. 5. Спектр люминесценции и возбуждения для плёнки из хромофора состава анилин-винилен-трицианофуран а с содержанием хромофора в количестве 15%; б с содержанием хромофора в количестве 25%.



**Рис. 6.** Зависимость нормированной интенсивности ГВГ от угла падения лазерного луча для различных образцов плёнок.

поглощаться хромофором и в дальнейшем люминесцировать. Во-вторых, часть излучения от накачки поглощается двухфотонным образом, что в дальнейшем приводит к люминесценции образца. Обе эти причины имеют квадратичную зависимость от интенсивности накачки, в связи с чем отделить свет люминесценции от света второй гармоники не представляется возможным.

## Выводы

В данной работе были получены спектры возбуждения и люминесценции полимерных материалов на основе новых хромофоров D- $\pi$ -A типа. Измерение нелинейных оптических свойств образцов на основе хромофора состава анилин-винилен-трицианофуран осложнено возникновением люминесценции. На длине волны ГВГ в данных материалах возбуждается существенная люминесценция, которая вносит весомый вклад в оценку нелинейных свойств, занижая полученные экспериментальные данные. В образцах, приготовленных на основе хромофоров состава карбазол-винилхиноксалинилвинил-трицианофуран и анилин-винилхиноксалинилвинил-трицианофуран, вклад люминесценции в занижение нелинейных оптических коэффициентов является несущественным. Соответственно, для данных хромофоров количественный метод оценки нелинейных свойств плёнок с помощью ГВГ является пригодным. Данные материалы также обладают сложным спектром люминесценции. Наиболее вероятным является предположение, что энергии в них передаётся через матрицу-хозяина полимерного материала, но не стоит исключать возможность самостоятельного поглощения излучения хромофорами. Более детальное изучение возможных энергетических переходов требует дальнейших исследований, например, исследования кинетики люминесценции образцов и параметров люминесценции в зависимости от температуры.

- 1. Dalton L.R., Sullivan P.A., Bale D.H.: Chem. Rev. B 1, № 1, 1–12 (2009)
- 2. Bures F.: RSC Adv. B 4, 58826-58851 (2014)
- Islamova L.N., Kalinin A.A., Shustikov A.A., Fazleeva G.M., Gaysin A.I., Shmelev A.G., Simanchuk A.E., Shalin N.I., Sharipova A.V., Babaeva O.B., Vakhonina T.A., Fominykh O.D., Khamatgalimov A.R., Mikerin S.L., Balakina M.Yu.: Dyes Pigments B 216, 111316 (2023)
- Islamova L.N., Fazleeva G.M., Sharipova S.M., Shustikov A.A., Tanysheva E.G., Kalinin A.A.: Synth. Commun. B 52, 554–563 (2021)
- 5. Burland D.M, Miller R.D., Wals C.A.: Chem. Rev. B 94, № 1, 31–75 (1994)
- Shmelev A.G., Leontyev A.V., Zharkov D.K., Nikiforov V.G., Fazleeva G.M., Islamova L.N., Kalinin A.A, Vakhonina T.A, Mukhtarov A.S., Balakina M.Yu., Lobkov V.S.: Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. B 83, 1480–1483 (2019)
- Dalton R.L., Xu C., Harper A.W., Ghosn R., Wu B., Liang Z., Montgomery R., Jen A.K.-Y.: MCLC S&T, Sect. B: Nonlinear Opt. B 10, 383407 (1995)
- Zhu Z., Li Z., Tan Y., Li Z., Li Q., Zeng Q., Ye C., Qin J.: Polymer B 47, 7881–7888 (2006)

# Влияние окружения на люминесцентные свойства квантовых точек CdSe/ZnS и CdSe/CdS/ZnS

В. А. Федорова, А. В. Леонтьев, Д. К. Жарков, А. Г. Шмелев, Р. Р. Шамилов, Ю. Г. Галяметдинов, В. Г. Никифоров

Лаборатория квантовых точек в алмазах

Синтезированы квантовые точки (KT) CdSe/ZnS и CdSe/CdS/ZnS ("ядро/оболочка" и "ядро/оболочка/оболочка", соответственно) и изучена их фотостабильность в различных условиях локального окружения. Под воздействием продолжительного непрерывного лазерного излучения на длине волны 405 нм наблюдалось существенное снижение интенсивности люминесценции КТ в воздушной среде, КТ между двумя стеклянными подложками, КТ в плёнке поливинилацетата и КТ, покрытых молекулами L-цистеина. Основным фактором фотодеградации является контакт с атмосферным кислородом. Эксперименты показали, что в азотной (бескислородной) атмосфере продолжительное лазерное облучение приводит к обратному эффекту – росту интенсивности люминесценции.

# Impact of the environment on the luminescent properties of CdSe/ZnS and CdSe/CdS/ZnS quantum dots

V. A. Fedorova, A. V. Leontyev, D. K. Zarkov, A. G. Shmelev, R. R. Shamilov, Yu. G. Galyametdinov, V. G. Nikiforov

Laboratory of quantum optics in diamods

We have synthesized CdSe/ZnS and CdSe/CdS/ZnS quantum dots (QDs) ("core/shell" and "core/shell", respectively) and studied their photostability under various local environmental conditions. Long-term continuous laser radiation at a wavelength of 405 nm resulted in a significant decrease in the luminescence intensity of QDs in air, QDs placed between two glass substrates, QDs dispersed in a polyvinyl acetate film, and QDs coated with L-cysteine molecules. The main factor of photodegradation is contact with atmospheric oxygen. Experiments have shown that in a nitrogen (oxygen-free) atmosphere, prolonged laser irradiation leads to the opposite effect – an increase in luminescence intensity.

#### Введение

Активное изучение квантовых точек (КТ) началось в 1992 г., когда К. Б. Муррей (С. В. Мигау) предложил свой метод синтеза в неполярных средах [1]. Уникальным свойством КТ является зависимость ширины запрещённой зоны зонной структуры квантовой точки от её размера [2]. КТ используются во многих коммерческих продуктах в качестве материалов для светодиодов, солнечных батарей, полевых транзисторов [3]. Активно развиваются направления по созданию флуоресцентных меток [4] и светотрансформирующих материалов для интеллектуального остекления зданий с целью улучшения визуальной среды внутри помещений и выработки энергии [5].

Известной проблемой материалов на основе коллоидных КТ является их фотостабильность. Одним из способов её улучшения является создание структур типа "ядро/ оболочка" и "ядро/оболочка/оболочка". В КТ пассивация ядра оболочкой подавляет поверхностную безызлучательную релаксацию, что положительно сказывается на интенсивности их люминесценции [6–8]. Однако следует отметить, что наличие оболочки не является полноценным решением проблемы фотостабильности.

В данной работе мы изучаем влияние локального окружения на люминесцентные свойства двух типов коллоидных KT: CdSe/ZnS и CdSe/CdS/ZnS. Используются методы люминесцентной спектроскопии для определения фотофизических свойств КТ и процессов их фотодеградации в разных условиях. Также обсуждаются возможные варианты улучшения фотостабильности КТ в различных средах.

## Эксперимент

Спектры апконверсионной люминесценции и кинетики получены с использованием модульного спектрофлуориметра HORIBA FL-QM-8075–22-С с лазерным возбуждением на длине волны 405 нм и регистрацией с помощью ФЭУ R13456 (Hamamatsu) с мультищелочным катодом.



Рис. 1. КТ CdSe/ZnS. а Спектр люминесценции при лазерном возбуждении на длине волны 640 нм. 6 Зависимость интенсивности люминесценции на длине волны 640 нм от задержки. Характерное время затухания люминесценции 21 нс.

#### Синтез квантовых точек

При синтезе KT CdSe/ZnS и CdSe/CdS/ZnS использовались методы, подробно изложенные в [9, 10]. В результате были получены коллоидные растворы КТ в толуоле, где поверхности КТ были покрыты олеиновой кислотой.

Образцы для изучения фотофизических характеристик приготавливали следующим образом. Раствор квантовых точек CdSe/ZnS с гексаном  $C_6H_{14}$  в соотношении 1:16 в виде капли наносился на стеклянную подложку и высушивался. Спектры и кинетика люминесценции полученных образцов представлены на рис. 1 и 2. Известно, что квантово-размерный эффект приводит к тому, что ширина запрещённой зоны и, соответственно, излучательные переходы со дна зоны проводимости зависят от диаметра КТ. Сравнение максимумов спектров люминесценции с литературными данными указывают на то, что размеры ядер КТ CdSe/ZnS и CdSe/CdS/ZnS лежат в области 2.5 нм и 4.1 нм, соответственно [11, 12]. Как правило, в подобных структурах времена релаксации составляют десятки наносекунд.

В нашем случае времена затухания люминесценции составили 21 и 23 нс, что хорошо согласуется с литературными данными.

# Фотостабильность KT CdSe/CdS/ZnS, помещённых между стеклянными подложками

Для измерений раствор КТ CdSe/ZnS и CdSe/CdS/ZnS в гексане  $C_6H_{14}$  (1:16) был нанесён на стеклянную подложку в виде капли и сверху покрыт второй стеклянной подложкой. На рис. За показаны изменения в спектре люминесценции под действием непрерывного лазерного излучения на длине волны 405 нм. Хорошо видно смещение положения пика с увеличением времени облучения в коротковолновую область. Причиной могут быть как структурные изменения в самих КТ, так и изменения в дис-



Рис. 2. КТ CdSe/CdS/ZnS. а Спектр люминесценции при лазерном возбуждении на длине волны 640 нм. б Зависимость интенсивности люминесценции на длине волны 640 нм от задержки в логарифмической шкале. Характерное время затухания люминесценции 23 нс.



персии по размерам КТ, связанные с разной скоростью фотодеградации "больших" и "малых" КТ. Из рис. 36 и в видно, что стеклянные подложки не препятствуют процессу фотодеградации: интегральная интенсивность люминесценции экспоненциально затухает со временем облучения лазером.

# Фотостабильность KT CdSe/ZnS и KT CdSe/CdS/ZnS в полимерных плёнках ПВА

Процесс приготовления образцов состоял в следующем. В раствор поливинилацетата (ПВА) с водой и спиртом в соотношении 2 мг: 2 мг: 2 мг добавили такой же по массе раствор КТ в гексане. Для достижения однородного распределения КТ по объёму полученный коллоидный раствор держали в ультразвуковой ванне в течение 10 мин. После чего нанесли на стеклянную подложку в виде плёнки, а затем высушили. В результате получился композит – полимерная плёнка, содержащая КТ.



Рис. 3. Фотостабильность KT CdSe/CdS/ZnS между стеклянными подложками. а Влияние длительного лазерного облучения на спектральные характеристики люминесценции (1 – первоначальный спектр, 2 – спектр после облучения в течение 2 ч, 3 – спектр через 24 ч облучения, 4 – спектр после облучения в течение 26 ч). б Интегральное изменение интенсивности люминесценции под действием лазерного облучения на длине волны 405 нм в течение первых двух часов обучения. в Интегральное изменение интенсивности люминесценции под действием лазерного облучения на длине волны 405 нм в течение следующих двух часов.

Рис. 4. Фотостабильность КТ CdSe/ZnS в полимерной плёнке ПВА. а Влияние длительного лазерного облучения на спектральные характеристики люминесценции (1 – первоначальный спектр, 2 – спектр после облучения в течение 2 ч). 6 Интегральное изменение интенсивности люминесценции под действием лазерного облучения на длине волны 405 нм.



Рис. 5. Фотостабильность КТ CdSe/CdS/ZnS в полимерной плёнке ПВА. а Влияние длительного лазерного облучения на спектральные характеристики люминесценции (1 – первоначальный спектр, 2 – спектр после облучения в течение 2 ч). 6 Интегральное изменение интенсивности люминесценции под действием лазерного облучения на длине волны 405 нм.

На рис. 4а показаны результаты двухчасового воздействия лазерного обучения на спектр люминесценции КТ CdSe/ZnS. Интересно отметить, что для данного образца лазерное воздействие привело к сдвигу положения пика в длинноволновую область. При этом для образца с КТ CdSe/CdS/ZnS наблюдается обратный эффект. Из рис. 5а следует, что после двухчасового лазерного облучения пик спектра немного сместился в коротковолновую область. Для обоих образцов наблюдается заметное падение интегральной интенсивности люминесценции со временем (см. рис. 4б и 5б). Представленные результаты говорят о том, что несмотря на существенное влияние полимерного окружения на фотофизические процессы в КТ, это не сказывается на скорости фотодеградации КТ под действием лазерного излучения.

# Фотостабильность KT CdSe/CdS/ZnS, покрытых оболочкой L-цистеина

Для создания оболочки L-цистеина на поверхности КТ была использована следующая процедура. Толуол (изначально КТ были разбавлены толуолом) выпаривался при температуре 170 °C в течение часа из раствора квантовых точек CdSe/CdS/ZnS. С помощью магнитной мешалки 6.1 мг L-цистеина смешали с 1 мл воды, затем повысили рН раствора до 10, добавив 75 мл КОН. К высушенным КТ (в виде порошка) добавили 4 мл четырехлористого углерода, после чего добавили 4 мл четырехлористого углерода, после чего добавили раствор L-цистеина. Приготовленный раствор выпарили при 90 °C. Добавили 8 мл изопропилового спирта и полученный раствор несколько раз центрифугировали при скорости 7000 оборотов в секунду. В результате получились квантовые точки CdSe/ CdS/ZnS с оболочкой из L-цистеина.

На рис. ба видно, что двухчасовое лазерное облучение приводит к общему снижению спектральной интенсивности с небольшим сдвигом пика в коротковолновую область. Рисунок бб показывает, что оболочка из L-цистеина не



Рис. 6. Фотостабильность KT CdSe/CdS/ZnS с оболочкой из L-цистеина. а Влияние длительного лазерного облучения на спектральные характеристики люминесценции (1 – первоначальный спектр, 2 – спектр после облучения в течение 2 ч). 6 Интегральное изменение интенсивности люминесценции под действием лазерного облучения на длине волны 405 нм.



Рис. 7. Фотостабильность KT CdSe/CdS/ZnS в бескислородной атмосфере. а Влияние длительного лазерного облучения на спектральные характеристики люминесценции (1 – первоначальный спектр, 2 – спектр после облучения в течение 2 ч). б Интегральное изменение интенсивности люминесценции под действием лазерного облучения на длине волны 405 нм в течение первых 2 ч. в Интегральное изменение интенсивности люминесценции под действием лазерного облучения на длине волны 405 нм в течение следующих 14 ч. г Интегральное изменение интенсивности люминесценции под действием лазерного облучения на длине волны 405 нм в течение следующих 14 ч. г Интегральное изменение интенсивности люминесценции под действием лазерного облучения на длине волны 405 нм в течение 17-го часа.

препятствует процессам фотодеградации КТ под действием продолжительного лазерного облучения.

# Фотостабильность KT CdSe/CdS/ZnS в бескислородной атмосфере

Для определения роли кислорода в процессах фотодеградации под интенсивным лазерным облучением КТ CdSe/CdS/ZnS, нанесённые на стеклянную подложку, были помещены в криостат JANIS. Далее атмосферный кислород был вытеснен из криостата постоянной продувкой азотом.

В таких условиях продолжительное лазерное облучение приводит к росту интенсивности люминесценции (см. рис. 7). Поскольку форма спектра люминесценции существенно не меняется, можно предположить, что облучение в бескислородной атмосфере не вызывает фотодеструкции КТ. Рост интенсивности люминесценции, по-видимому, связан с поверхностными эффектами, когда длительное лазерное облучение уменьшает число поверхностных тушителей. Таким образом, данный эксперимент убедительно показал, что фотодеградация люминесценции КТ происходит в присутствии атмосферного кислорода, и для создания фотостабильных КТ требуется в первую очередь их защита от контакта с кислородом.

## Заключение

В данной работе представлены результаты исследования фотостабильности коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS и CdSe/CdS/ZnS под воздействием различных условий окружающей среды. В качестве окружающей среды выступали воздух, стеклянные подложки, полимер поливинилацетат, оболочка молекул L-цистеина и азотная (бескислородная) атмосфера. Эксперименты показали, что при облучении во всех случаях сначала происходит рост интенсивности люминесценции, который, как мы полагаем, связан с фотодеструкцией поверхностных тушителей люминесценции КТ. Далее, во всех образцах, кроме КТ в бескислородной атмосфере, наблюдается спад интенсивности люминесценции со временем облучения. Данный процесс скорее всего следует отнести к фотодеструкции самих КТ; на это также указывают наблюдаемые изменения в спектре люминесценции со временем облучения. Отметим, что в бескислородной атмосфере рост интенсивности люминесценции не приводит к заметным изменениям формы спектра люминесценции. Таким образом, установлено, что главным фактором фотодеградации КТ является наличие атмосферного кислорода при интенсивном лазерном облучении на длине волны 405 нм.

Детальное понимание взаимодействия КТ с окружением имеет большое принципиальное значение для разработки новых оптических материалов и приборов на основе этих структур. В связи с этим требуются дальнейшие поисковые исследования для определения условий локального окружения КТ, при которых достигается их наибольшая фотостабильность.

- 1. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G.: J. Am. Chem. Soc. 115, 8706–8715 (1993)
- Кожевникова Н.С., Ворох А.С., Урицкая А.А.: Успехи химии 84, 225–250 (2015)

- Kagan C.R., Lifshitz E., Sargent E.H., Talapin D.V.: Science 353, aac5523 (2016)
- Васильев Р.Б., Дирин Д.Н: Квантовые точки: синтез, свойства, применение. Москва: МГУ, 2007.
- 5. AbouElhamd A.R., Al-Sallal K.A., Hassan A.: Energies 12, 1058 (2019)
- Gupta D.K., Verma M., Sharma K., Saxena N.S.: Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP) 55, 113–121 (2017)
- Lee D.U., Kim D.H., Choi D.H., Kim S.W., Lee H.S., Yoo K.H., Kim T.W.: Optics Express 24, A350-A357 (2016)
- 8. Reiss P., Protiere M., Li L.: Small 5, 154-168 (2009)
- Kim S.W., Kwon J.B., Kim N.R., Lee J.S., Lee S.W., Kang B.H., Kang S.W.: Applied Surface Science 481, 25–32 (2019)
- Bae W.K., Lim J., Lee D., Park M., Lee H., Kwak J., Lee S.: Advanced materials 26, 6387–6393 (2014)
- Витухновский, А.Г., Ващенко, А.А., Бычковский, Д.Н., Дирин Д.Н., Тананаев, П.Н., Вакштейн М.С., Коржонов Д.А.: Физика и техника полупроводников 47, 1591–1594 (2013)
- Орлова А.О.: Гибридные наноструктуры на основе люминесцирующих полупроводниковых квантовых нанокристаллов А<sub>2</sub>В<sub>6</sub>. Санкт Петербург: Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2016.
- Громова Ю.А.: Оптические свойства гибридных структур на основе полупроводниковых квантовых точек селенида кадмия в пористых матрицах: Санкт Петербург: Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2016.
- Филонович С.А., Ракович Ю.П., Гладыщук А.А.: Вестник Брестского государственного технического университета 5, 5–8 (2000)

# Увеличение рабочего температурного диапазона сверхпроводящего спинового клапана

## А. А. Камашев, Н. Н. Гарифьянов, А. А. Валидов, В. Е. Катаев, И. А. Гарифуллин

Лаборатория проблем сверхпроводимости и спинтроники, лаборатория спиновой физики и спиновой химии

Для повышения рабочих параметров сверхпроводящего спинового клапана (ССК) особое внимание необходимо уделять подбору ферромагнитных материалов в структурах  $\Phi 1/\Phi 2/C$ . В настоящей работе были приготовлены структуры ССК  $\Phi 1/\Phi 2/C$  и исследованы их свойства. В качестве сверхпроводящего (С) слоя использовался Pb, а в качестве материала для ферромагнитных слоёв использовался сплав Гейслера (НА) Co<sub>2</sub>Cr<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>. Магнитные свойства такого сплава можно изменять температурой подложки ( $T_{sub}$ ) при напылении. Сплав Гейслера является слабым ферромагнетиком (НА<sup>RT</sup>) при комнатной температуре подложки, а в случае повышенной температуры подложки ( $T_{sub} \sim 700$  K) становится полуметаллом (НА<sup>bot</sup>) практически со 100% степенью спиновой поляризации (ССП). В наших структурах в качестве  $\Phi 1$ -слоя был НА<sup>bot</sup>, а в качестве  $\Phi 2$ -слоя – НА<sup>RT</sup>. Сочетание таких двух типов сплава Гейслера в приготовленных ССК позволило получить гигантскую величину триплетного эффекта ССК более 1 К с рекордной шириной рабочей температурной зоны 0.6 К.

# Expanding the operational temperature window of a superconducting spin valve

A. A. Kamashev, N. N. Garif'yanov, A. A. Validov, V. E. Kataev, I. A. Garifullin

Laboratory a problem of superconductivity and spintronics, Laboratory of spin physics and spin chemistry

To increase the efficiency of the superconducting spin valve (SSV), special attention should be paid to the choice of ferromagnetic materials for the F1/F2/S SSV multilayer. Here, we report the preparation and the superconducting properties of the SSV heterostructures where Pb is used as the superconducting S layer. In the magnetic part of the structure, we use the same starting material, the Heusler alloy  $Co_2Cr_{1-x}Fe_xAl_y$ , for both F1 and F2 layers. We utilize the tunability of the magnetic properties of this alloy, which, depending on the deposition conditions, forms either an almost fully spin-polarized half-metallic F1 layer or a weakly ferromagnetic F2 layer. We demonstrate that the combination of the distinct properties of these two layers boosts the generation of the long-range triplet component of the superconducting condensate in the fabricated SSV structures and yields superior values of the triplet spin-valve effect of more than 1 K and of the operational temperature window of the SSV up to 0.6 K.

#### Введение

Постоянно растущий интерес к сверхпроводящей спинтронике (СС) [1] обусловлен тем, что её логические элементы основаны на управлении спином электрона. Поэтому устройства СС могут работать с большей скоростью и энергоэффективностью по сравнению с устройствами полупроводниковой электроники, где контролируется только заряд электронов (см., например, [2–4]). За последние три десятилетия были предложены и исследованы различные логические элементы СС (см., например, [1, 5–15]). Как правило, работа современных элементов СС построена на эффекте близости сверхпроводник/ферромагнетик (С/Ф), возникающем в результате взаимного влияния ферромагнетизма на сверхпроводимость и наоборот [1, 7–10, 16–21].

В конце 1990-х годов были предложены две теоретические модели сверхпроводящего спинового клапана (ССК), основанные на эффекте близости С/Ф. О и др. предложили модель Ф1/Ф2/С [22], Тагиров [23] и Буздин и др. [24] предложили модель Ф1/С/Ф2. Обе модели рассматривают трехслойные ССК, состоящие из одного сверхпроводящего и двух ферромагнитных слоёв, где критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние (Т<sub>с</sub>) контролируется взаимной ориентацией намагниченностей Ф1- и Ф2-слоёв. Ожидается, что Т. такой структуры ССК будет больше для антипараллельной (АП) взаимной ориентации намагниченностей Ф-слоёв, чем для параллельной (П). Это связано с тем, что среднее обменное поле двух Ф-слоёв, действующее на куперовские пары С-слоя, меньше для конфигурации АП ориентации по сравнению с П случаем (стандартный эффект ССК). При определённых условиях  $T_c^{A\Pi}$  может быть меньше  $T_c^{\Pi}$ (обратный эффект ССК [25, 26]). Если величина эффекта ССК  $\Delta T_{c} = |T_{c}^{A\Pi} - T_{c}^{\Pi}|$  превышает ширину сверхпроводящего перехода  $\delta T_c$ , появляется возможность полностью включать/выключать сверхпроводящий ток в структуре ССК (полный эффект ССК). Одним из критериев оценки эффективности ССК является ширина рабочего температурного диапазона  $\Delta T_c^{\text{full}}$ , в пределах которого возможно переключение между нормальным и сверхпроводящим состояниями ( $\Delta T_c^{\text{full}} \approx \Delta T_c - \delta T_c$ ).

Впервые полный эффект ССК был достигнут в многослойной структуре Fe1/Cu/Fe2/In [27], для которой было получено  $\Delta T_c = 19$  мК и  $\delta T_c \sim 7$  мК (ширина рабочего температурного диапазона  $\Delta T_c^{\text{full}} \sim 12$  мК).

Существование дальнодействующей триплетной компоненты (ДТК) сверхпроводящего конденсата в структурах ССК приводит к увеличению  $\Delta T_c^{\text{full}}$  до 0.3 К [28] и даже до ~0.45 К [29]. Возникновение ДТК было предсказано Бергерет и др. [30] из анализа процессов, происходящих при проникновении куперовских пар из С-слоя в Ф-слои (см. подробности в [1, 8, 10]). Согласно теории Фоминова и др. [25], наличие минимума Т<sub>с</sub> вблизи ортогональной ориентации намагниченностей Ф-слоёв указывает на существование ДТК в Ф1/Ф2/С. Благодаря этому возникает дополнительный канал утечки куперовских пар из С-слоя в Ф-слои, что может привести к существенному подавлению Т<sub>с</sub> и, как следствие, к повышению эффективности структуры ССК. В последнее время довольно много работ посвящены проявлениям ДТК в структурах ССК [29, 31-35].

Согласно результатам работ [29, 33, 36], величина рабочего температурного диапазона ССК  $\Delta T_c^{\text{full}}$  зависит от конкретных свойств ферромагнетиков, используемых в структуре  $\Phi 1/\Phi 2/C$ . Таким образом, оптимизация их выбора может привести к существенному увеличению  $\Delta T_c^{\text{full}}$ . Мы ожидаем, что для наблюдения больших значений  $\Delta T_c$  наиболее перспективно использование слабого ферромагнитного материала в качестве  $\Phi 2$ -слоя. Для наблюдения больших триплетных эффектов ССК необходимо использовать в качестве  $\Phi 1$ -слоя сильный ферромагнитный материал (с высокой степенью спиновой поляризации (ССП) зоны проводимости).

Ранее мы обнаружили, что сплав Гейслера Co<sub>2</sub>Cr<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Al<sub>y</sub> (HA), напылённый на подложку при температуре  $T_{\rm sub} \sim 300$  К, является слабым ферромагнетиком (HA<sup>RT</sup>) [37]. Его использование в качестве Ф2-слоя приводит к увеличению величины  $\Delta T_{\rm c}$  [36]. Мы также обнаружили, что HA-сплав, напылённый на подложку при температуре  $T_{\rm sub} \sim 600$  К, является сильным ферромагнетиком (HA<sup>hot</sup>). В этом случае ССП плёнки HA<sup>hot</sup> составляет величину порядка 70÷80% [37]. Использование Ф1-слоя из такого ферромагнитного материала с высокой ССП может увеличить величину  $\Delta T_{\rm c}^{\rm full}$ , поскольку позволяет значительно подавить  $T_{\rm c}$  при ортогональной ориентации намагниченностей Ф1 и Ф2-слоёв по сравнению с коллинеарной за счёт генерации ДТК сверхпроводящего конденсата.

В 2015 году Сингх и др. [29] обнаружили гигантскую величину триплетного эффекта спинового клапана  $\Delta T_c^{\text{trip}} = T_c$ ( $\alpha = 0^\circ$ ) –  $T_c$  ( $\alpha = 90^\circ$ )  $\geq 0.7$  K, где  $\alpha$  – угол между намагниченностями Ф-слоёв ( $\alpha = 0^\circ$  – параллельная (П);  $\alpha = 90^{\circ}$  – перпендикулярная (ПП) ориентация). Сингх и др. использовали в качестве Ф1-слоя полуметалл CrO<sub>2</sub> со 100% ССП. В наших работах мы также наблюдали аналогичные результаты, используя в качестве Ф1-слоя НА<sup>hot</sup> с высоким ССП [28, 33].

Для увеличения величины  $\Delta T_c^{\text{full}}$  мы использовали HA<sup>hot</sup> в качестве материала для Ф1-слоя и HA<sup>RT</sup> для Ф2-слоя. Для таких гетероструктурах ССК величина триплетного эффекта  $\Delta T_c^{\text{trip}}$  составила более 1 К при ширине рабочего температурного диапазона  $\Delta T_c^{\text{full}} \sim 0.6$  К.

## Приготовление образцов

Образцы изготавливались в Казанском физико-техническом институте на напылительной установке фирмы BESTEC с использованием методов электронно-лучевого испарения и магнетронного распыления (на постоянном и переменном токе) в сверхвысоком вакууме. Была приготовлена серия образцов HA<sup>hot</sup>(20 нм)/Al(4 нм)/HA<sup>RT</sup>( $d_{HA^{RT}}$ )/Al(1.2 нм)/Pb(60 нм)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с варьируемой толщиной HA<sup>RT</sup>-слоя от 1 до 5 нм. В качестве подложек использовались высоко-качественные монокристаллы MgO (001). Слои Al и Pb наносились методом электронно-лучевого испарения. Остальные слои структуры напылялись методом магнетронного распыления: HA<sup>hot</sup>- и HA<sup>RT</sup>-слои на постоянном токе; защитный Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-слой на переменном токе. Скорость напыления HA<sup>hot</sup>- и HA<sup>RT</sup>-слоёв составляла 0.4 Å/c, Al – 0.5 Å/c, Pb – 12 Å/c и для Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – 1.8 Å/c.

Процедура приготовления образцов была следующая. Подложки помещались в камеру магнетронного распыления, где нагревались до ~700 К. После напыления НА<sup>hot</sup>-слоя подложки охлаждались до комнатной температуры, и далее методами электронно-лучевого испарения и магнетронного распыления наносились остальные слои (Al, HA<sup>RT</sup>, Pb). Для получения равномерных однородных Pb-слоёв подложки охлаждались до  $T_{sub} \sim 150$  К [38]. На



Рис. 1. Структура приготовленных гетероструктур ССК.

последнем этапе все образцы покрывались защитным Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-слоем для предотвращения окисления. Конструкция приготовленных гетероструктур представлена на рис. 1.

Здесь мы не использовали  $CoO_x$  в качестве антиферромагнитного слоя, обычно используемого для фиксации направления намагниченности Ф1-слоя [см., например, 32, 39, 40]. Дело в том, что при высокой температуре подложки ~700 К, необходимой для приготовления полуметаллического HA<sup>hot</sup>, CoO<sub>x</sub> разрушается.

## Экспериментальные результаты

Значения  $T_c$  определялись по изменению сопротивления с использованием стандартного четырехконтактного метода измерения на постоянном токе. Измерения проводились в высокооднородном векторном электромагните фирмы Bruker Instruments. Внешнее магнитное поле всегда было направлено вдоль плоскости образцов. Для минимизации составляющей магнитного поля, перпендикулярной к плоскости образцов, перед каждым измерением образец юстировался. Магнитное поле измерялось при помощи датчика Холла с точностью ±0.3 Э. Критическая температура  $T_c$  образцов определялась как середина сверхпроводящего перехода.

Качество Pb-слоёв оценивалось по величине отношения остаточных сопротивлений RRR = R(300 K)/R(10 K). Для всех образцов значения RRR составляло порядка 15÷20, что свидетельствует о высоком качестве приготовленных Pb-слоёв.

Толщина С-слоя  $d_{\rm Pb}$  является важным параметром для эффективной работы структуры ССК. Сверхпроводящий слой должен быть достаточно тонким для хорошей чувствительности к магнитной составляющей системы. В этом случае взаимная ориентация намагниченностей Ф1- и Ф2-слоёв будет существенно влиять на  $T_c$ . Для определения оптимальной толщины С-слоя  $d_{\rm Pb}$  мы использовали наши предыдущие результаты [37], где зависимость  $T_c(d_{\rm Pb})$  была исследована для структуры HA<sup>RT</sup>/Cu/Pb при фиксированной толщине слоя HA<sup>RT</sup>. В работе [37] показано, что  $T_c$  уменьшается с уменьшением толщины



**Рис. 2.** Петли магнитного гистерезиса одиночных слоёв  $HA^{hot}(d_{HA^{hot}} = 20 \text{ нм})$  и  $HA^{RT}(d_{HA^{RT}} = 3 \text{ нм})$ , измеренные при температуре T = 30 K.

слоя Pb от 120 до 50 нм и резко падает ниже 1.4 К при  $d_{\rm Pb} \leq 25$  нм. Оптимальный диапазон толщины Pb-слоя лежит в пределах 50÷70 нм. В настоящей работе толщина Pb-слоя была выбрана равной  $d_{\rm Pb} = 60$  нм.

Были измерены петли магнитного гистерезиса специально приготовленных однослойных образцов HA<sup>hot</sup> ( $d_{HA^{het}} = 20$  нм) и HA<sup>RT</sup> ( $d_{HA^{ht}} = 3$  нм) тех же толщин, которые используются в исследуемых гетероструктурах ССК. При исследовании петли магнитного гистерезиса наших структур  $\Phi 1/\Phi 2/C$ , содержащих одновременно HA<sup>hot</sup> и HA<sup>RT</sup>, невозможно разрешить вклады отдельных  $\Phi 1$ - и  $\Phi 2$ -слоёв, поскольку их толщины различаются на порядок.

Из рис. 2 видно, что есть существенная разница в коэрцитивных силах HA<sup>hot</sup>-слоя и HA<sup>RT</sup>-слоя. Намагниченность Ф1-слоя насыщается примерно при 30 Э, что сравнимо с его коэрцитивным полем, тогда как для Ф2-слоя насыщение намагниченности достигается при 1 кЭ и коэрцитивное поле близко к 0.5 кЭ. Стоит отметить, что в полях выше 30 Э намагниченность Ф1-слоя продолжает незначительно возрастать, что может быть связано с некоторой магнитной неоднородностью HA<sup>hot</sup>-



Рис. 3. Угловые зависимости  $T_c$  от угла а между намагниченностями  $\Phi$ -слоёв для образца HA<sup>hot</sup>(20 нм)/Al(4 нм)/HA<sup>RT</sup>(5 нм)/Al(1.2 нм)/Pb(60 нм) в полях а  $H_0 = 2$  кЭ и б  $H_0 = 4$  кЭ, соответственно.

слоя. Большая разница в коэрцитивных силах может быть обусловлена разными условиями приготовления  $\Phi$ 1- и  $\Phi$ 2-слоёв. Можно предположить, что коэрцитивное поле увеличивается с уменьшением  $T_{sub}$ , поскольку плотность различных дефектов увеличивается при более низких температурах напыления. Кроме того, различия коэрцитивных сил могут быть вызваны разной толщиной  $\Phi$ 1- и  $\Phi$ 2-слоёв. Из общих соображений можно предположить, что с уменьшением толщины ферромагнитной плёнки поле анизотропии плёнки увеличивается, что, в свою очередь, приводит к увеличению её коэрцитивной силы (см., например, [41]).

Процедура измерения  $T_c$  во внешнем магнитном поле проводилась следующим образом. Образец охлаждался от комнатной до рабочей температуры во внешнем магнитном поле около 8 кЭ, после чего магнитное поле уменьшалось до рабочих величин. Далее исследовалась зависимость  $T_c$  от угла  $\alpha$  между намагниченностями Ф1- и Ф2-слоёв. Изменение угла  $\alpha$  происходило путём вращения образца во внешнем магнитном поле, которое приводило к вращению намагниченности Ф1-слоя (HA<sup>hot</sup>) относительно Ф2-слоя (HA<sup>RT</sup>).

Максимальные величины  $\Delta T_c^{\text{trip}}$  и  $\Delta T_c^{\text{full}}$  были получены для образца HA<sup>hot</sup>(20 нм)/Al(4 нм)/HA<sup>RT</sup>(5 нм)/Al(1.2 нм)/ Pb(60 нм). Другие образцы серии также продемонстрировали эффекты ССК, но с меньшими значениями. На рис. 3 показана зависимость  $T_c$  от угла  $\alpha$  между намагниченностями Ф-слоёв, измеренная в различных внешних магнитных полях для образца HA<sup>hot</sup>(20 нм)/Al(4 нм)/ HA<sup>RT</sup>(5 нм)/Al(1.2 нм)/Pb(60 нм) ( $H_0 = 2 \text{ к}$ Э (рис. 3а) и  $H_0 = 4 \text{ к}$ Э (рис. 3б)). На обеих зависимостях наблюдается характерный минимум  $T_c$  вблизи ортогональной ориентации ПП ( $\alpha = 90^\circ$ ), что, согласно теории [25], указывает на существование ДТК сверхпроводящего конденсата в наших структурах.



**Рис. 4.** Кривые сверхпроводящих переходов для образца HA<sup>bot</sup>(20 нм)/ Al(4 нм)/HA<sup>RT</sup>(5 нм)/Al(1.2 нм)/Pb(60 нм) при П ( $\alpha = 0^{\circ}$ ) и ПП ( $\alpha = 90^{\circ}$ ) ориентациях намагниченностей Ф-слоёв во внешнем магнитном поле  $H_0 = 4$  кЭ. Заштрихованная область показывает ширину рабочего температурного диапазона. Показанные кривые сверхпроводящих переходов соответствуют точкам  $T_c(0^{\circ})$  и  $T_c(90^{\circ})$  ориентационной зависимости, показанной на рис. 36.

На рис. 4 показаны кривые сверхпроводящих переходов для П- и ПП-ориентаций намагниченностей Ф-слоёв во внешнем магнитном поле  $H_0 = 4$  кЭ. Из рис. 4 видно, что величина  $\Delta T_c^{\text{trip}}$  составляет более 1 К и рабочий температурный диапазон  $\Delta T_c^{\text{full}} \sim 0.6$  К (за-штрихованная область).

## Выводы

В данной работе была использована возможность изменения магнитных свойств сплава Гейслера в зависимости от условий напыления в структурах ССК. Меняя температуру подложки, мы получили в качестве Ф1-слоя – полуметалл НА<sup>hot</sup> (с высокой ССП зоны проводимости), и Ф2-слой – слабый ферромагнетик НА<sup>RT</sup>. На основе такого сочетания ферромагнетиков был создан сверхпроводящий спиновый клапан Ф1/Ф2/С. Было обнаружено, что в исследованных гетероструктурах HA<sup>hot</sup>/Al/HA<sup>RT</sup>/ Al/Pb существует ярко выраженная дальнодействующая триплетная компонента сверхпроводящего конденсата при ортогональной ориентации намагниченностей HA<sup>hot</sup>и НА<sup>RT</sup>-слоёв. Это проявляется в сильном подавлении *T*<sub>с</sub> (разница температур переходов  $\Delta T_{\rm c}^{\rm trip}$  более 1 К). Рабочий температурный диапазон ССК составил  $\Delta T_{c}^{\text{full}} \sim 0.6$  К во внешнем магнитном поле 4 кЭ. Достигнутые высокие значения параметров ССК  $\Delta T_{c}^{trip}$  и  $\Delta T_{c}^{full}$  указывают на то, что потенциал оптимизации ферромагнитных материалов в структуре Ф1/Ф2/С ССК далеко не исчерпан.

- 1. Linder J., Robinson J.W.A.: Nature Physics 11, 307 (2015)
- 2. Žutić I., Fabian J., Das Sarma S.: Rev. Mod. Phys. 76, 323 (2004)
- Efetov K.B., Garifullin I.A., Volkov A.F., Westerholt K.: Magnetic Heterostructures Advances and Perspectives in Spinstructures and Spintransport, Springer 2007.
- Efetov K.B., Garifullin I.A., Volkov A.F., Westerholt K.: Spin-Polarized Electrons in the Superconductor/Ferromagnet Hybrid Structures: Magnetic Nanostructures. Spin Dynamic and Spin Transport., Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013.
- Ioffe L.B., Geshkenbein V.B., Feigel'man M.V., Fauchère A.L., Blatter G.: Nature 398, 679 (1999)
- 6. Фейгельман М.В.: УФН 169, 917-919 (1999)
- 7. Buzdin A.I.: Rev. Mod. Phys. 77, 935 (2005)
- Bergeret F.S., Volkov A.F., Efetov K.B.: Rev. Mod. Phys. 77, 1321 (2005)
- Blamire M.G., Robinson J.W.A.: J. Phys. Condens. Matter 26, 453201 (2014)
- 10. Eschrig M.: Rep. Prog. Phys. 78, 104501 (2015)
- 11. Рязанов В.В.: УФН 169, 920-922 (1999)
- Veretennikov A.V., Ryazanov V.V., Oboznov V.A., Rusanov A.Yu., Larkin V.A., Aarts J.: Phys. B: Condens. Matter 284–288, 495–496 (2000)
- Ryazanov V.V., Oboznov V.A., Veretennikov A.V., Rusanov A.Yu.: Phys. Rev. B 65, 020501(R) (2001)
- Ryazanov V.V., Oboznov V.A., Rusanov A.Yu., Veretennikov A.V., Golubov A.A., Aarts J.: Phys. Rev. Lett. 86, 2427 (2001)
- Kontos T., Aprili M., Lesueur J., Genet F., Stephanidis B., Boursier R.: Phys. Rev. Lett. 89, 137007 (2002)
- 16. Garifullin I.A.: J. Magn. Magn. Mater. 240, 571 (2002)
- Demler E.A., Arnold G.B., Beasley M.R.: Phys. Rev. B 55, 15174 (1997)

- 18. Linder J., Yokoyama T., Sudbo A.: Phys. Rev. B 79, 224504 (2009)
- Gaifullin R.R., Deminov R.G., Aliyev M.N., Tagirov L.R.: Magn. Reson. Solids 21, 19304 (2019)
- Stoutimore M.J.A., Rossolenko A.N., Bolginov V.V., Oboznov V.A., Rusanov A.Y., Baranov D.S., Pugach N. G., Frolov S.M., Ryazanov V.V., Van Harlingen D.J.: Phys. Rev. Lett. **121**, 177702 (2018)
- Pugach N.G., Kupriyanov M.Yu., Vedyayev A.V., Lacroix C., Goldobin E., Koelle D., Kleiner R., Sidorenko A.S.: Phys. Rev. B 80, 134516 (2009)
- 22. Oh S., Youm D., Beasley M.R.: Appl. Phys. Lett. 71, 2376 (1997)
- 23. Tagirov L.R.: Phys. Rev. Lett. 83, 2058 (1999)
- Buzdin A.I., Vedyayev A.V., Ryzhanova N.V.: Europhys. Lett. 48, 686 (1999)
- Fominov Ya.V., Golubov A.A., Karminskaya T.Yu., Kupriyanov M.Yu., Deminov R.G., Tagirov L.R.:: JETP Lett. 91, 308 (2010)
- 26. Mironov S.V., Buzdin A.: Phys. Rev. B 89, 144505 (2014)
- 27. Montiel X., Eschrig M.: Phys. Rev. B 98, 104513 (2018)
- Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A., Schumann J., Kataev V., Büchner B., Fominov Ya.V., Garifullin I.A.: Phys. Rev. B 100, 134511 (2019)
- 29. Singh A., Voltan S., Lahabi K., Aarts J.: Phys. Rev. X 5, 021019 (2015)
- 30. Bergeret F.S., Volkov A.F., Efetov K.B.: Phys. Rev. Lett. 86, 4096 (2001)
- Gu Y., Halasz G.B., Robinson J.W.A., Blamire M.G.: Phys. Rev. Lett. 115, 067201 (2015)

- Leksin P.V., Garif'yanov N.N., Garifullin I.A., Schumann J., Kataev V., Schmidt O.G., Büchner B.: Phys. Rev. Lett. 106, 067005 (2011)
- Kamashev A.A., Garifyanov N.N., Validov A.A., Schumann J., Kataev V., Büchner B., Fominov Ya.V., Garifullin I.A.: Beilstein J. Nanotechnol. 10, 1458 (2019)
- Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A., Schumann J., Kataev V., Büchner B., Fominov Ya.V., Garifullin I.A.: Phys. Rev. B 100, 134511 (2019)
- 35. Wu C.-T., Valls O.T., Halterman K.: Phys. Rev. B 86, 014523 (2012)
- Kamashev A.A., Leksin P. V., Garifyanov N.N., Validov A.A., Schumann J., Kataev V., Büchner B., Garifullin I A.: J. Magn. Magn. Mater. 459, 7 (2018)
- Kamashev A.A., Leksin P.V., Schumann J., Kataev V., Thomas J., Gemming T., Büchner B., Garifullin I.A.: Phys. Rev. B 96, 024512 (2017)
- Leksin P.V., Kamashev A.A., Schumann J., Kataev V.E., Thomas J., Büchner B., Garifullin I.A.: Nano Research 9, 1005 (2016)
- Leksin P.V., Garif'yanov N.N., Garifullin I.A., Fominov Ya.V., Schumann J., Krupskaya Y., Kataev V., Schmidt O.G., Büchner B.: Phys. Rev. Lett. 109, 057005 (2012)
- Leksin P.V., Garifyanov N.N., Kamashev A.A., Fominov Ya.V., Schumann J., Hess C., Kataev V., Büchner B., Garifullin I.A.:, Phys. Rev. B 91, 214508 (2015)
- Leksin P.V., Salikhov R.I., Garifullin I.A., Vinzelberg H., Kataev V., Klingeler R., Tagirov L.R., Büchner B.: JETP Lett. 90, 59 (2009)

# Особенности магнетосопротивления топологического изолятора Bi<sub>1.1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Sb<sub>0.9</sub>Te<sub>2</sub>S

Т. Н. Эндерова, В. О. Сахин, Ю. И. Таланов

Лаборатория проблем сверхпроводимости и спинтроники

Транспортными методами проведено исследование влияния внешнего магнитного поля на свойства трёхмерных топологических изоляторов Bi<sub>1.1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Sb<sub>0.9</sub>Te<sub>2</sub>S с различным содержанием олова (x = 0.02 и 0.04). Были проведены исследования сопротивления на постоянном токе четырехконтактным методом в присутствии магнитного поля. В низких полях (до 600 Э) основной вклад в магнетосопротивление вносит эффект слабой антилокализации из-за квантовой интерференции замкнутых путей рассеяния. Математическое моделирование данных позволило сделать оценку длины фазовой когерентности  $l_{\phi}$  и определить её зависимость от температуры. По температурной зависимости сопротивления в присутствии в энергетическом спектре поверхностных носителей тока в Bi<sub>1.1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Sb<sub>0.9</sub>Te<sub>2</sub>S (x = 0.02 и 0.04). Анализ температурной и полевой зависимости сопротивления R(T, H) позволил получить величину активационной щели и её зависимость от концентрации олова и приложенного магнитного полях.

# Features of Bi<sub>1.1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Sb<sub>0.9</sub>Te<sub>2</sub>S topological insulator magnetoresistance

T. N. Enderova, V. O. Sakhin, Yu. I. Talanov

Laboratory of superconductivity and spintronics problems

The effect of the external magnetic field on the properties of three-dimensional topological insulators  $Bi_{1.1-x}Sn_xSb_{0.9}Te_2S$ (x = 0.02 and 0.04) is studied using transport methods. The crystals were studied using standard four-probe DC resistance measurements under magnetic field. At low fields (lower than 600 Oe) the main contribution to magnetoresistance arises from the weak antilocalization effect due to quantum interference of looped dispersion paths. Experimental data are fitted using a mathematical model which makes it possible to estimate the phase coherence length  $I_{\varphi}$  and its temperature dependence. The temperature dependence of resistance under the external magnetic fields higher than 1 kOe indicates the appearance of the activation gap in the energy spectrum of surface carriers in  $Bi_{1.1-x}Sn_xSb_{0.9}Te_2S$  (x = 0.02and 0.04). The activation gap on the order of 2 meV for  $Bi_{1.06}Sn_{0.04}Sb_{0.9}Te_2S$  and 60 µeV for  $Bi_{1.08}Sn_{0.9}Sb_{0.9}Te_2S$  at H = 5 kOe and its dependence on the tin concentration and the applied magnetic field have been determined from the temperature and field dependence of the resistance R(T, H).

# Введение

Нетривиальные свойства топологических изоляторов (ТИ) обуславливают неугасающий интерес к ним со стороны исследователей. Помимо привлекательности с фундаментальной точки зрения, ТИ являются перспективной системой для создания устройств квантовой электроники и спинтроники. Классические зонные изоляторы в объёме, ТИ обладают бесщелевым проводящим состоянием на поверхности, причём закон дисперсии носителей на поверхности ТИ является линейным. Кроме того, из-за сильного спин-орбитального взаимодействия направления спина и импульса носителей на поверхности ТИ жёстко связаны. Важным с точки зрения практического применения является наличие топологической защищённости от рассеяния на немагнитных примесях и дефектах. Топологическая защищённость повышает устойчивость к помехам сигналов в устройствах, изготовленные из таких материалов, а высокая подвижность носителей позволяет рассматривать ТИ в качестве материалов для создания практических устройств [1–4].

Фокусом данной работы является отклик трёхмерного топологического изолятора на приложение внешнего магнитного поля. Ранее в нашей группе проводились исследования ТИ с внесённой магнитной примесью [5], которые показали возможность создания объёмного магнитного порядка в ТИ даже при небольшой концентрации допанта. Кроме того, была продемонстрирована ситуация, в которой дефекты замещения в структуре ТИ приводят к возникновению собственных магнитных моментов в объёме ТИ [6]. Воздействие внешнего магнитного поля же может быть использовано не только для управления состоянием ТИ, но и для изучения эффектов локализации и Шубникова-де Гааза [7]. То есть в магнетосопротивление ТИ вносят вклад различные механизмы, причём каждый из эффектов наиболее ярко проявляет себя в различных диапазонах магнитных полей. В данной работе исследуются особенности магнетосопротивления трёхмерного ТИ  $\text{Bi}_{1.1-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$  (x = 0.02 и 0.04) (BSSTS). Транспортные характеристики были получены с помощью измерений сопротивления четырехконтактным методом на постоянном токе.

# Объекты исследования: Bi<sub>1.1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Sb<sub>0.9</sub>Te<sub>2</sub>S

Одними из самых популярных и простых в синтезе трёхмерных ТИ являются халькогениды висмута:  $Bi_2Te_3$  и  $Bi_2Se_3$ . На их основе создано целое семейство соединений ТИ, обладающих схожей структурой, состоящей из пятислойных наборов. Причём связи внутри такого пятислойного набора являются ковалентными, а между наборами – слабыми ван-дер-ваальсовскими [8], что позволяет механически раскалывать кристаллы халькогенидов висмута вдоль плоскости *ab*. Тяжёлые элементы, такие как висмут, входящие в состав ТИ, обеспечивают наличие сильного спин-орбитального взаимодействия, которое приводит к смещению и изменению порядка атомных орбиталей, что и является причиной возникновения поверхностного проводящего состояния [9].

Простота синтеза халькогенидов висмута имеет свои недостатки: кристаллы Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> обычно имеют большое количество дефектов в объёме, что приводит к высокой концентрации носителей тока в объёме и высокой объёмной проводимости, которая затрудняет анализ интересующих нас поверхностных состояний. Для решения проблемы большой концентрации носителей в объём халькогенида висмута вводятся легирующие атомы. В частности, теллур замещается серой, а висмут частично замещается сурьмой, что приводит к компенсации свободных носителей в объёме ТИ. Кроме того, в 2016 году было предложено [10] в Ві<sub>11</sub>Sb<sub>09</sub>Te<sub>2</sub>S ввести небольшую примесь олова. Все эти модификации состава халькогенида висмута приводят к тому, что объёмная проводимость снижается и приобретает полупроводниковый характер. Топологический изолятор с большой шириной запрещённой зоны в объёме является хорошей системой для изучения поверхностных проводящих состояний.

В наших исследованиях использовались кристаллы  $Bi_{1.1-x}Sn_xSb_{0.9}Te_2S$  с концентрацией олова x = 0.02 и 0.04. Кристаллы были выращены в КФТИ им. Е. К. Завойского Куковицким Е. Ф. методом Бриджмена-Стокбаргера. Для подготовки к измерениям кристалл ТИ расщеплялся на тонкие пластины с большой чистой поверхностью, параллельной плоскости *ab*.

Для характеризации проводящих свойств образцов были получены температурные зависимости сопротивления образцов BSSTS с x = 0.02 и 0.04. Измерения сопротивления проводились с помощью стандартного четырехконтактного метода в диапазоне температур от 4 до 300 К. Полученные температурные зависимости со-



**Рис. 1.** Температурная зависимость продольного сопротивления образцов  $Bi_{1,1-x}Sn_xSb_{0,9}Te_2S \ c \ x = 0.02 \ и \ 0.04.$ 

противления на квадрат  $R_{\text{Sheet}}(T)$  двух образцов с разным содержанием олова представлены на рис. 1. Температурные зависимости имеют схожий характер, типичный для компенсированного ТИ.

Зависимость  $R_{\text{Sheet}}(T)$  включает в себя два вклада: от полупроводникового объёма и от металлической поверхности. При высоких температурах сопротивление имеет типичный для полупроводников термоактивационный ход, то есть основной вклад вносит объём. Величина энергетической щели в объёме ТИ может быть определена при помощи анализа термоактивационного хода сопротивления по формуле Аррениуса, величина составила  $\Delta E \approx 150$  мэВ для обоих образцов, что согласуется с нашими предыдущими исследованиями подобных образцов [11]. При температурах около 100 К R<sub>Sheet</sub>(T) достигает максимума, так как меняется основной вклад в проводимость, при T < 100 К поверхность становится основным каналом проводимости. При этом величина сопротивления в максимуме достигает приблизительно 2000 Ом/□ для образца с x = 0.02 и 5000 Ом/□ для образца с x = 0.04. Поверхностный вклад в проводимость обладает линейным ходом сопротивления, характерным для металлов::  $R_{\text{surface}} = R_0(1 + \alpha T)$ , где  $\alpha$  – температурный коэффициент сопротивления, а  $R_0 = R(T = 0) -$ остаточное сопротивление. Для образца с содержанием Sn x = 0.04коэффициент α составляет бо́льшую величину (α = 0.9), чем для образца с x = 0.02 ( $\alpha = 0.2$ ).

#### Результаты и обсуждение

На рис. 2 показаны температурные зависимости магнетосопротивления для образца BSSTS с концентрацией Sn x = 0.02 при температуре T = 4.2 К при разной ориентации магнитного поля относительно плоскости *ab*.

Различная ориентация магнитного поля приводит к существенной разнице в магнетосопротивлении. Это отличие связано с тем, что магнитное поле вынуждает



**Рис. 2.** Зависимости сопротивления образца  $Bi_{1.08}Sn_{0.9}Sb_{0.9}Te_2S$  от магнитного поля при разной ориентации плоскости *ab* относительно магнитного поля при T = 4.2 K.

электроны изменять траекторию своего движения, отклоняя их от прямолинейного движения под действием силы Лоренца. При перпендикулярной ориентации, когда магнитное поле пронизывает плоскость *ab*, ничто не ограничивает круговую траекторию движения электрона. При параллельной ориентации плоскости *ab* относительно магнитного поля движение электронов ограничено размерами проводящего поверхностного двумерного слоя. Пространственное ограничение не позволяет электронам локализоваться на циклотронной орбите. В результате в параллельной ориентации с ростом магнитного поля магнетосопротивление растёт слабее, чем в перпендикулярной ориентации.

# А. Поля H < 600 Э

В области малых полей заметно уменьшение сопротивления, связанное с вкладом эффекта слабой антилокализации. Положительная добавка к сопротивлению связана с деструктивной интерференцией замкнутых путей рассеяния носителей на поверхности ТИ, возникающей из-за влияния сильного спин-орбитального взаимодействия. Уменьшение вероятности рассеяния носителей тока приводит к уменьшению сопротивления [12]. Обнаружить данный вклад проще всего приложив магнитное поле, так как оно привносит дополнительную фазу и нарушает условие деструктивной интерференции. Вклад от слабой антилокализации быстро уменьшается при увеличении магнитного поля и в полях H > 600 Э уже не наблюдается.

На рис. 3 показаны полевые зависимости сопротивления для образца с содержание олова x = 0.04 при фиксированных температурах и направлении магнитного поля H перпендикулярно плоскости кристалла ab. При температурах ниже 15 К эти зависимости имеют локальный максимум в области полей около 2000 Э. Объяснить



**Рис. 3.** Сопротивление образца  $Bi_{1.06}Sn_{0.04}Sb_{0.9}Te_2S$  в зависимости от магнитного поля  $H \perp ab$  при фиксированных температурах

такое поведение можно сосуществованием двух режимов квантовой интерференции: слабой локализации и слабой антилокализации. [13–16]. Однако возможно и объяснение влиянием квантового эффекта Холла [17]. Имеющийся набор данных не позволяет дать однозначный ответ, поэтому для решения вопроса требуется дополнительное исследование.

Вклад слабой антилокализации в проводимость может быть описан с использованием уравнения Хиками-Ларкина-Нагаоки, которое описывает вклад в проводимость, обусловленный квантовой интерференцией носителей тока в двумерных системах [12] (формула (1)):

$$\Delta \sigma = \sigma(H) - \sigma(0)$$
  
=  $-\alpha \frac{e^2}{\pi^2 \hbar} \left[ \ln \left( \frac{\hbar}{4e l_{\varphi}^2 H} \right) - \Psi \left( \frac{\hbar}{4e l_{\varphi}^2 H} + \frac{1}{2} \right) \right],$  (1)

где  $\alpha$  – множитель, указывающий на тип квантовых поправок,  $l_{\varphi}$  – длина фазовой когерентности, – расстояние, которое электрон проходит без изменения фазы своей волновой функции.

При помощи этой формулы были обработаны зависимости MR, показанные на рис. 3, в области полей меньших, чем 600 Э. На рис. 4а показан пример обработки экспериментальных данных, позволивший определить длину фазовой когерентности  $l_{\varphi}$ . На рис. 4б показана зависимость извлечённой длины фазовой когерентности от температуры.

С повышением температуры наблюдается быстрый спад величины  $l_{\varphi}$ . Температурная зависимость  $l_{\varphi}(T)$  хорошо описывается степенным законом, причём показатель степени *n* с высокой точностью равен -1/2, что указывает на доминантную роль электрон-электронного рассеяния в качестве основного механизма расфазировки [18]. При анализе литературы было обнаружено, что и в других двумерных системах наблюдается аналогичное поведение  $l_{\varphi}(T)$  [19–22].



**Рис. 4. а** Изменение проводимости в области малых полей при T = 4.2 К и  $\mathbf{H} \perp ab$ . Квадраты – экспериментальные данные, сплошная линия – расчёт по формуле (1) с  $l_{\phi} = 503$  нм. **б** Температурная зависимость длины фазовой когерентности в кристалле  $\mathrm{Bi}_{1.06}\mathrm{Sn}_{0.04}\mathrm{Sb}_{0.9}\mathrm{Te}_2\mathrm{S}$ . Точки, обозначенные квадратами, получены путём анализа экспериментальных данных с помощью уравнения (3), сплошная линия – описание рассчитанных данных с помощью степенного закона с множителем B = 1244 и показателем степени n = 1/2.

## Б. Поля Н > 600 Э

Теперь перейдём к области полей, где влияние слабой антилокализации отсутствует, но несмотря на это, магнетосопротивление существенно. На рис. 5 показаны температурные зависимости сопротивления образцов при приложенном магнитном поле величиной H = 5 кЭ при  $\mathbf{H} \perp ab$ . Для обоих образцов с концентрациями олова x = 0.02 и x = 0.04 при приложенном магнитном поле при температурах T < 50 К наблюдается рост сопротивления без приложенного магнитного поля, в котором сопротивление уменьшением температуры в этом температурном диапазоне. Прибавка сопротивления больше для образца с x = 0.04, в зависимости  $R_{\text{sheet}}(T)$  этого об-

разца можно видеть ярко выраженный активационный ход в области температур T < 50 К. Наличие активационного хода в  $R_{\text{Sheet}}(T)$  может быть интерпретировано как на возникновение щели в энергетическом спектре поверхностных носителей тока.

Активационный ход, так же как в случае активационного хода сопротивления полупроводникового объёма, может быть описан законом Аррениуса для извлечения величины энергии активации  $E_a$ : при T < 100 К для образца с концентрацией примеси олова x = 0.02 составила малую величину, всего 60 мкэВ, а для образца с оловом  $x = 0.04 - E_a \approx 2$  мэВ. Таким образом, наблюдается выраженное влияние концентрации олова на поведение  $R_{\text{Sheet}}(T)$ в магнитном поле. Как говорилось ранее, олово является компенсирующей примесью и на данный момент авторам



**Puc. 5.** Температурные зависимости сопротивления образцов  $Bi_{1,1-s}Sn_s Sb_{0,9}Te_2S$  с а x = 0.02 и б x = 0.04 в нулевом магнитном поле и в поле H = 5 кЭ.



Рис. 6. Зависимость энергии активации от магнитного поля для образца  $Bi_{1,06}Sn_{0,04}Sb_{0,9}Te_2S$ .

неизвестны работы, посвящённые влиянию концентрации олова на параметры поверхностных носителей тока и их энергетическую структуру. Поверхностная проводимость имеет металлический характер, поэтому для её описания можно использовать модель Друде. Можно предположить, что изменение концентрации олова может влиять на время рассеяния поверхностных носителей т, и тем самым изменить поведение магнетосопротивления. Этот вопрос требует дополнительных исследований, о результатах которых будет сообщено в последующей публикации.

Возникновение щели в энергетическом спектре поверхностных носителей тока экспериментально наблюдалось в измерениях ARPES [23] и туннельной сканирующей спектроскопии для топологических изоляторов с магнитными ионами [24]. В немагнитном топологическом изоляторе BSSTS подобный эффект наблюдается под действием внешнего магнитного поля.

Анализируя температурные зависимости сопротивления BSSTS с x = 0.04, полученные при различных значениях внешнего магнитного поля, была получена зависимость величины энергетической щели  $E_a$  от магнитного поля  $\Delta(H)$  (см. рис. 6).

Было обнаружено, что её величина незначительно, но уменьшается с увеличением магнитного поля. Уменьшение энергии активации с увеличением поля может означать, что величина  $E_a(H)$  вышла на насыщение, а её видимое уменьшение связано со смещением уровня Ферми.

#### Заключение

Данная работа была посвящена исследованию различных механизмов, вносящих вклад в магнетосопротивление топологического изолятора  ${\rm Bi}_{1.1-x}{\rm Sn}_x{\rm Sb}_{0.9}{\rm Te}_2{\rm S}$  (x = 0.02 и 0.04). В малых магнитных полях (до 600 Э) основной вклад в магнетосопротивление вносит явление квантовой интерференции, которое обеспечивает положительную поправку к проводимости. Анализ этого вклада позволил получить оценку длины фазовой когерентности  $l_{\infty}$ 

и определить её зависимость от температуры. При более высоких магнитных полях было обнаружено появление энергетической щели в энергетическом спектре поверхностных носителей тока в ТИ  $\text{Bi}_{1.1-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$  (x = 0.02 и 0.04). Сделана оценка величина энергетической щели, определена её зависимость от концентрации олова и приложенного магнитного поля:  $\Delta$  приблизительно 60 мкэВ при x = 0.02 и 2 мэВ при x = 0.04.

- Xia Y., Qian D., Hsieh D., Wray L., Pal A., Lin H., Bansil A., Grauer D., Hor Y., Cava R.: Nature Physics 5, 398–402 (2009)
- Schmitt T.W., Connolly M.R., Schleenvoigt M., Liu C., Kennedy O., Chávez-Garcia J.M., Jalil A.R., Bennemann B., Trellenkamp S., Lentz F.: Nano Letters 22, 7 (2022)
- 3. Beenakker C.W.J.: Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 4, 113-136 (2013)
- 4. Fu L., Kane C.L., Mele E.J.: Phys. Rev. Lett. 98, 106803:1-4 (2007)
- Сахин В.О., Куковицкий Е.Ф., Лядов Н.М., Шустов В.А., Гарифьянов Н.Н., Таланов Ю.И., Тейтельбаум Г.Б.: ЭПР исследование магнитоупорядоченных фаз в кристаллах Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, легированных марганцем. Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2016. Ежегодник, стр. 121–127. Казань: ФизтехПресс 2017.
- Сахин В.О., Куковицкий Е.Ф., Таланов Ю.И., Тейтельбаум Г.Б.: Суперпарамагнетизм собственных магнитных моментов в топологическом изоляторе Bi<sub>1.08</sub>Sn<sub>0.9</sub>Sb<sub>0.9</sub>Te<sub>2</sub>S. Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2019. Ежегодник, стр. 78–82. Казань: ФИЦ КазНЦ РАН 2020.
- 7. Ando Y.: J. Phys. Soc. Japan 82, 102001 (1-32) (2013)
- 8. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А.: М.: Наука 1972.
- Liu C.-X., Qi X.-L., Zhang H., Dai X., Fang Z., Zhang S.-C.: Phys. Rev. B. 82, 45122 (2010)
- Kushwaha S. K., Pletikosić I., Liang T., Gyenis A., Lapidus S. H., Tian Y., Zhao H., Burch K., Lin J., Wang W.: Nature Communications 7, 11456 (2016)
- Sakhin V., Kukovitsky E., Talanov Y., Teitel'baum G., Morgun L., Borisov A., Usoltsev A., Pudalov V.: JEPT Lett. 115, 239–244 (2021)
- 12. Hikami S., Larkin A., Nagaoka Y.: Prog. Theor. Phys. 63, 707 (1980)
- 13. Afzal H., Bera S., Mishra A.K., Krishnan M., Patidar M.M., Venkatesh
- R., Ganesan V.: J. Supercond. Nov. Magn. 33, 1659–1666 (2020)
  14. Stepina N.P., Golyashov V.A., Nenashev A.V.: Physica E 135, 114969 (2022)
- Minhao L., Jinsong Z., Chang C.-Z., Zhang Z., Feng X., Li K., He K., Wang L.-L., Chen X., Dai X.: Phys. Rev. Lett. 108, 036805 (2012)
- Lang M., He L., Kou X., Upadhyaya P., Fan Y., Chu H., Jiang Y., Bardarson J., Jiang W., Choi E.S., Wang Y., Yeh N.-C., Moore J., Wang K.L.: Nano Lett. 13, 48–53 (2013)
- Xu Y., Miotkowski I., Liu C., Tian J., Nam H., Alidoust N., Hu J., Shih C.K., Hasan M.Z., Chen Y.P.: Nature Phys. 10, 956–963 (2014)
- Altshuler B.L., Aronov A.G., Khmelnitsky D.E.: J. Physics C: Solid State Physics 15, 7367–7386 (1982)
- Овешников Л.Н., Прудкогляд В.А., Нехаева Е.И., Кунцевич А.Ю., Селиванов Ю.Г., Чижевский Е.Г., Аронзон Б.А.: Письма в ЖЭТФ 104, 651 (2016)
- Chamorro J.R., Topp A., Fang Y., Winiarski M.J., Ast C.R., Krivenkov M., Varykhalov A., Ramshaw B.J., Schoop L.M., McQueen T.M.: APL Mater. 7, 121108 (2019)
- 21. Gopal R.K., Singh S., Chandra R., Mitra C.: AIP Adv. 5, 047111 (2015)
- Bao L.H., He L., Meyer N., Bao L., He L., Meyer N., Kou X., Zhang P., Chen Z., Fedorov A., Zou J., Riedemann T., Lograsso T., Wang K.L., Tuttle G., Xiu F.: Scientific Reports 2, 726 (2012)
- Yano R., Kudriashov A., Hirose H., Tsuda T., Kashiwaya H., Sasagawa T., Golubov A., Stolyarov V., Kashiwaya S.: J. Phys. Chem. Lett. 12, 4180–4186 (2021)
- 24. Шикин А.М.: ФТТ 62, 1293 (2020)

# Сорбционно-окислительный механизм удаления мышьяка (III) путём использования ZnO, легированного медью

Т. П. Гаврилова, А. Р. Ягфарова, И. В. Яцык, О. И. Гырдасова\*

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

Путём измерения спектров электронного парамагнитного резонанса образцов ZnO и Zn<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>O до и после сорбции в растворах As<sup>3+</sup>/As<sup>5+</sup> подтверждено, что на поверхности образца Zn<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>O в растворе As<sup>3+</sup> протекает следующая схематическая реакция As<sup>3+</sup> +  $V_O^+/Cu^{2+} \rightarrow As^{5+}V_O^0/Cu^+$ , объясняющая особенности фотосорбции изучаемого образца.

# Sorption-oxidation mechanism for the removal of arsenic (III) using Cu-doped ZnO in an alkaline medium

T. P. Gavrilova, A. R. Yagfarova, I. V. Yatsyk, O. I. Gyrdasova\*

Laboratory of radiospectroscopy of dielectrics, Laboratory of physics of carbon nanostructures and composite systems, Laboratory of spin physics and spin chemistry

Based on electron paramagnetic resonance spectra measurements of ZnO and  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$  samples before and after sorption in  $As^{3+}/As^{5+}$  solutions, it was confirmed that the following schematic reaction  $As^{3+} + V_O^{-}/Cu^{2+} \rightarrow As^{5+}V_O^{0/}Cu^{+}$  occurs on the surface of the  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$  sample, which explains the photosorption features of the studied sample.

# Введение

Загрязнение воды мышьяком в результате природной и антропогенной деятельности является серьёзной экологической проблемой, угрожающей благополучию и жизни человека, ведь токсичность мышьяка хорошо известна [1]. Причиной появления примесей мышьяка в почвах и водах является растворение минералов, использование мышьяковистых пестицидов, шахтный дренаж и геотермальные сбросы [2]. Мышьяк в подземных водах находится преимущественно в форме As<sup>3+</sup>, токсичность которого в 25-60 раз выше, чем у As<sup>5+</sup> [3, 4]. Среди большого разнообразия методов извлечения мышьяка и удаления его из сточных вод адсорбция остаётся на сегодняшний день наиболее эффективным методом [5, 6]. Как правило, в грунтовых водах присутствуют как As<sup>5+</sup>, так и As<sup>3+</sup>, но не все зарегистрированные адсорбенты эффективны для их одновременного удаления из-за низкой сорбционной способности к As<sup>3+</sup> [7, 8]. На практике, полное удаление мышьяка обычно включает предварительное окисление

(фотохимическое, фотокаталитическое, биологическое) As<sup>3+</sup> до As<sup>5+</sup> с последующей адсорбцией [1, 9, 10]. Из литературы известно, что композиты, представляющие собой смесь оксидов металлов, демонстрируют большую эффективность удаления As<sup>3+</sup> по сравнению с простыми оксидами [11, 12]. Благодаря способности одного из компонент смешанных оксидов окислять As<sup>3+</sup>, такие системы являются чрезвычайно эффективными адсорбентами для удаления обеих форм мышьяка. Особенный интерес представляет исследование систем, содержащих в себе оксид меди или цинка, поскольку известно, что ZnO и CuO сами по себе являются эффективными сорбентами наряду с TiO<sub>2</sub> [13, 14].

Фотокатализ как технология окисления токсичных примесей в сточных водах набирает популярность благодаря своей простоте, эффективности и экологичности [15]. Фотокатализаторы на основе ZnO получили широкое распространение благодаря высокой фоточувствительности, физической и химической стабильности в воздухе и жидких средах, дешевизне, доступности и нетоксичности [16]. Хорошо известно, что принцип фотокатализа в полупроводниковых материалах заключается в генерации свободных носителей заряда (электронов и дырок) под действием возбуждающего излучения, и эти носители

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Институт химии твёрдого тела Уральского отделения РАН, Екатеринбург (Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation).

участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих на поверхности. При этом энергия фотонов, поглощаемых материалом, должна превышать энергию, необходимую для перехода электронов из валентной зоны в зону проволимости: большая ширина запрешённой зоны оксида цинка (3.35 эВ) ограничивает спектральный диапазон фотокаталитической активности ультрафиолетовой (УФ) областью. Для достижения фотокаталитической активности в видимой области необходимо легирование ZnO d-элементами [17]. Введение примесных атомов в решётку полупроводника создаёт дополнительные энергетические уровни в запрещённой зоне, что влияет на электронный энергетический спектр и смещает фотокаталитический процесс в видимую область. Однако наличие примесей – не единственный фактор, определяющий энергетический спектр ZnO со структурой вюртцита. Сами точечные дефекты (например, вакансии кислорода) играют важную роль в формировании оптических и фотокаталитических свойств материала; они являются не только ловушками электронов и дырок в основном объёме ZnO, но и центрами окисления и адсорбции на поверхности. Поскольку введение примесей может привести к существенному изменению концентрации дефектов и перестройке их электронных уровней, при рассмотрении фотокаталитических свойств оксида цинка особое внимание необходимо уделять изучению влияния легирования на структуру собственных дефектов оксида цинка и определению их корреляции с типом легирующих добавок.

Ранее с использованием прекурсорной технологии были синтезированы трубчатые агрегаты с нанокристаллической структурой  $Zn_{0.95}M_{0.05}O$  (M = Co, Ni, Cu), определены значения эффективной ширины запрещённой зоны и установлено, что в исследуемом ряду образцов  $ZnO \rightarrow Zn_{0.95}Ni_{0.05}O \rightarrow Zn_{0.95}Co_{0.05}O \rightarrow Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$  ширина оптической щели убывает. Методом ЭПР была уточнена дефектная структура полученных твёрдых растворов  $Zn_{0.95}M_{0.05}O$  (M = Co, Ni, Cu). Установлено, что введение изовалентных примесей Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> оказывает значительное влияние на концентрацию кислородных вакансий V<sub>0</sub>, являющихся основным сортом собственных дефектов. Также было выявлено, что повышение фотокаталитической активности коррелирует с уменьшением оптической щели и возрастанием концентрации собственных дефектов V<sub>0</sub>. Наибольшее количество таких дефектов содержится в образце, легированном медью Zn<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>O [18].

Далее был исследован концентрационный ряд медьсодержащих соединений. Термолизом алкоголятов  $\operatorname{Zn}_{1-x}\operatorname{Cu}_{x}(\operatorname{HCOO})(\operatorname{OCH}_{2}\operatorname{CH}_{2}\operatorname{O})_{1/2}$  ( $0 \le x \le 0.15$ ) в зависимости от концентрации меди получены оксиды  $\operatorname{Zn}_{1-x}\operatorname{Cu}_{x}\operatorname{O}$ с вытянутой формой гранул и композиты  $\operatorname{Zn}_{1-x}\operatorname{Cu}_{x}\operatorname{O}/\operatorname{CuO}$ со сферической формой гранул. Установлено, что все они являются перспективными сорбентами для поглощения мышьяка, имеющими сопоставимые значения сорбционной ёмкости. Фотоактивность материалов и морфология его агрегатов регулируются содержанием меди в составе прекурсора. Наибольшую каталитическую активность в двух световых диапазонах в реакции  $\operatorname{As}^{3+} \to \operatorname{As}^{5+}$  проявляют твёрдые растворы  $Zn_{1-x}Cu_xO$  с концентрацией меди x = 0.05 [19]. Для того чтобы определить механизм протекающей реакции, в данной работе был применён метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

# Синтез и характеризация образцов $Zn_{1-x}Cu_xO(x = 0.05)$

На первом этапе синтеза была приготовлена смесь этиленгликоля НОСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>ОН и муравьиной кислоты НСООН, взятых в соотношении 6:1. Смесь нагревали до 50 °С и добавляли оксид цинка ZnO и карбонат меди СиСО<sub>3</sub> в стехиометрическом количестве. После полного растворения оксида цинка и карбоната меди и выдержки смеси при этой температуре в течение 30-35 мин из раствора выделились кристаллы прекурсора – формиатгликолята цинка/меди  $Zn_{1-x}Cu_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$ . Кристаллы  $Zn_{1-x}Cu_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$  с x = 0.05имеют вид волокон, склонных к поперечному росту. Полученные синие кристаллы отделяли от маточного раствора вакуумной фильтрацией на воронке Шотта со стеклянным фильтром (размер пор 25 мкм), дважды промывали безводным ацетоном и сушили на воздухе при 40 °С до постоянной массы. Конечный продукт Zn<sub>1-r</sub>Cu<sub>r</sub>O (x = 0.05) получали прокаливанием прекурсора на воздухе при 450 °С в течение 3 ч.

Фазовый анализ образцов проводили в автоматическом режиме на порошковом дифрактометре STADI-P (STOE, Германия). Для идентификации использовались данные картотеки PDF-2 (ICDD Release 2016). В качестве стандарта использовали поликристаллический кремний (a = 5.43075(5) Å). Морфология поверхности образцов изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM 6390 LA. По данным СЭМ продукты термолиза комплексов Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>(HCOO)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>1/2</sub> сохраняют морфологию кристаллов-прекурсоров. При 5% легировании медью твёр-



**Рис. 1.** СЭМ изображение  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ . На вставке приведено ПЭМ изображение  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ .

дые растворы  $Zn_{1-x}Cu_xO$  образуют сростки в виде цветка (рис. 1). По данным ПЭМ, электронно-микроскопические картины в светлом поле, полученные из агломератов  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$  (рис. 1 вставка), демонстрируют ультратонкую поликристаллическую структуру. Размеры кристаллитов варьируются от 20 до 50 нм. Предполагается, что данные кристаллиты должны представлять собой композит типа "ядро-оболочка".

#### Исследования методом ЭПР

Спектры ЭПР Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O (x = 0.05) измеряли на спектрометре ER 200 SRC (EMX/plus) (Bruker) в X-диапазоне на частоте 9.46 ГГц, в диапазоне магнитных полей до 600 мТл, при T = 300 К, при мощности поглощения CBЧ 40 мВт и амплитуде модуляции 1 Гс; интенсивность сигнала нормировали на массу образца.

Экспериментально зарегистрированные спектры ЭПР ZnO и образца Zn<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>O, легированного медью, представлены на рис. 2 и 3, соответственно. Помимо исходных образцов, приведены спектры ZnO и Zn<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>O после сорбции в растворах As<sup>3+</sup>/As<sup>5+</sup>.

Видно, что спектры ЭПР состоят из одной узкой линии поглощения лоренцевой формы (линия 1) и низкополевой широкой линии поглощения сложной формы (линия 2). Линия 1 наблюдалась для всех образцов, кроме образца, легированного медью, после сорбции в растворе  $As^{3+} - Zn_{0.95}Cu_{0.05}O/As^{3+}$ . Для остальных образцов ширина этой линии ЭПР ( $\Delta H = 0.3$  мТл) и её положение (g = 2.002) не зависят от метода дальнейшей обработки. В предыдущих работах подобный сигнал в спектрах ЭПР уже был обнаружен, и было высказано предположение, что этот сигнал может быть связан с дефектами анионной подрешётки – однозарядными кислородными вакансиями [18, 20]. Узкий сигнал ЭПР, связанный с заряженными кислородными поверхностными вакансиями, также наблюдался недавно в ZnO



**Рис. 2.** Спектры ЭПР ZnO, ZnO/As<sup>3+</sup> и ZnO/As<sup>5+</sup> в Х-диапазоне, измеренные при T = 300 К.



**Рис. 3.** Спектры ЭПР  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ ,  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O/As^{3+}$  и  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O/As^{5+}$  в X-диапазоне, измеренные при T = 300 K.

и легированных Си наночастицах ZnO [21], а также в нанопроволоках и наноцветках ZnO [22].

Как отмечалось выше и видно из рис. 2 и 3, кроме сигнала с д-фактором, равным 2.002, все спектры ЭПР содержат также широкий сигнал сложной формы в низких магнитных полях. Ранее предполагалось, что эта линия обусловлена катионами  $Cu^{2+}$  (3d<sup>9</sup>, S = 1/2), расположенными в тетраэдрических позициях атомов цинка, асимметричная форма линии предполагала анизотропию ближайшего кристаллического окружения для магнитного иона [18]. Это предположение не подходит для нашего случая, поскольку низкополевая широкая линия ЭПР наблюдалась для нелегированных образцов ZnO (рис. 2). Поэтому можно предположить, что широкая линия 2 в низких полях также обусловлена наличием дефектов в структуре ZnO, что косвенно подтверждается имеющимися литературными данными, согласно которым можно ожидать появление сигнала ЭПР, связанного с ионизированными вакансиями кислорода или цинка как в сильных, так и в слабых магнитных полях относительно узкой линии ЭПР (линия 1). Сигнал ЭПР в высоких полях ( $g \approx 1.96$ ) наблюдался в нанопроволоках ZnO и наноцветках ZnO [22], в наночастицах ZnO [21] и нанокристаллах ZnO [23, 24]. Сравнительные исследования образцов различного размера с использованием как ЭПР, так и фотолюминесценции [25, 26], а также существующие теоретические исследования [27, 28] подтверждают, что сигнал электронного спинового резонанса с  $g \approx 1.96$  представляет собой отрицательно заряженные вакансии Zn (V<sub>7n</sub><sup>-/2-</sup>). В других работах было выдвинуто предположение, что сигнал ЭПР в Q-диапазоне в слабых полях обусловлен дополнительными поверхностными дефектными центрами [23] и в Х-диапазоне – хемосорбированным кислородом на поверхности ZnO [24].

Таким образом, на основе литературных данных и проведённых экспериментальных исследований можно предположить, что помимо кислородных вакансий (линия 1 на рис. 2) в образцах имеются другие собственные дефекты (внедрённые в решётку ZnO как в объёме, так и на поверхности), которые обладают магнитными свойствами и могут быть зарегистрированы в ходе экспериментов по ЭПР, в частности, в низких полях (линия 2 на рис. 2). Теперь мы сосредоточимся на образцах, легированных медью, спектры ЭПР которых приведены на рис. 3. Сигнал ЭПР, обусловленный наличием ионов меди в образце ZnO, появляется в слабом магнитном поле по сравнению с узкой линией ЭПР от вакансий [18, 21, 23], причём интенсивность этого сигнала ЭПР увеличивается с увеличением концентрации меди [23]. Поскольку в исходном образце ZnO были дефекты, то вероятнее всего предположить, что сигнал ЭПР в образцах  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$  возникает от центров  $Cu^{2+}-V_{O}^{+}$  и  $Cu^{2+}-V_{O}^{2+}$  (или других парных дефектов), или обусловлен двумя одновременно существующими магнитными подрешётками  $Cu^{2+}$  и  $V_0^+$  (или  $V_0^{2+}$  и др.), взаимодействующими друг с другом. Например, спектр ЭПР дефектной пары Ti<sup>3+</sup>-V<sub>0</sub> наблюдался ранее в плёнках TiO<sub>2</sub> [29–32] и плёнках BaTiO<sub>3</sub> [33]. Кроме того, магнитная структура образцов Zn<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>O может быть значительно сложнее из-за ионов  $Cu^{3+}$ , наличие которых было предположено Аммаром и др. на основе моделирования спектров ЭПР [23]. На данном этапе очевидно, что глубокое понимание магнитной структуры образцов ZnO, легированных медью, требует детальных исследований методами магнитометрии и ЭПР в широком диапазоне температур.

Основным направлением данной работы являлось исследование возможного влияния сорбции As<sup>3+</sup>/As<sup>5+</sup> из растворов солей мышьяка на физические свойства образцов Zn<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>O. На рис. 2 и 3 можно видеть, что сорбция As<sup>3+</sup>/As<sup>5+</sup> оказывает существенное влияние на физические свойства, что проявляется в изменении спектров ЭПР. Детальный анализ изменений спектров ЭПР позволяет увидеть, что только сорбция в растворах As<sup>3+</sup> приводит к исчезновению соответствующей линии 1 в спектре ЭПР, относящейся к кислородной вакансии. Учитывая данные о каталитической активности всех исследованных образцов, можно заключить, что в случае "фотосорбции" соединениями Zn<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>O в процессе окисления As<sup>3+</sup> участвуют вакансии, непосредственно связанные с ионами меди, поскольку в остальных случаях узкая линия ЭПР от однозарядной вакансии (линия 1) присутствует в спектрах ЭПР, практически не меняя формы. Таким образом, на основании полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод, что на поверхности образца Zn<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>O в растворе As<sup>3+</sup> протекает следующая схематическая химическая реакция:

$$As^{3+} + V_0^+/Cu^{2+} \rightarrow As^{5+}V_0^-/Cu^+$$
.

## Выводы

В данной работе термолизом алкоголята  $Zn_{1-x}Cu_x(HCOO)$ (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>1/2</sub> (x = 0.05) получен оксид  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ . Установлено, что полученное соединение является перспективным сорбентом для поглощения мышьяка, имеющим высокие значения сорбционной ёмкости и проявляющим наибольшую каталитическую активность в двух световых диапазонах в реакции  $As^{3+} \rightarrow As^{5+}$  среди ряда твёрдых растворов  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $0 \le x \le 0.15$ ). Для того чтобы определить механизм реакции был привлечён метод ЭПР. Установлено, что сорбция  $As^{3+}$  приводит к исчезновению сигнала ЭПР от однозарядных кислородных вакансий, присутствующих в исходных образцах  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ . Повидимому, в случае фотостимулированных процессов (катализа/сорбции) в процессе окисления  $As^{3+}$  в первую очередь участвуют вакансии этого типа, непосредственно связанные с Cu в структуре  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$ .

- 1. Dias A.C., Fontes M.P.F.: Applied Clay Science 191, 10561 (2020)
- Ungureanu G., Santos S., Boaventura R., Botelho C.: J. Environ. Management 151, 326–342 (2015)
- 3. Zhao Z., Jia Y., Xu L., Zhao S.: Water Res. 45, 6496-6504 (2011)
- 4. Shan C., Tong M.: Water Res. 47 (10), 3411-3421 (2013)
- Kong S., Wang Y., Zhan H., Yuan S., Yu M., Liu M.: Water Environment Research 86, 99–189 (2014)
- Xu W., Wang H., Wu K., Liu R., Gong W., Qu J.: Water Environment Research 84, 521–528 (2012)
- Goh K.H., Lim T.T., Dong Z.L.: Environ. Sci. Technol. 43, 2537–2543 (2009)
- Deng S.B., Yu G., Xie S.H., Yu Q., Huang J., Kuwaki Y., Iseki M.: Langmuir 24, 10961–10967 (2008)
- Bissen M., Frimmel F.H.: Acta Hydrochimica et Hydrobiologica 31 (2), 97–107 (2003)
- 10. Lata S., Samadder S.R.: J. Environ. Management 166, 387-406 (2016)
- 11. Jain N., Maiti A.: Environ. Sci. Pollut. Res. 28, 3230-3242 (2021)
- Jain N., Maiti A. Separation and Purification Technology 302, 122170 (2022)
- 13. Meharg A.A., Raab A.: Environ. Sci. Technol. 44, 4395-4399 (2010)
- Pena M., Meng X.G., Korfiatis G.P., Jing C.Y.: Environ. Sci. Technol. 40, 1257–1262 (2006)
- Lei D., Xue J., Peng X., Li Sh., Bi Q., Tang Ch., Zhang L.: Applied Catalysis B: Environmental 282, 119578 (2021)
- Xu F., Shen Y., Sun L., Zeng H., Lu Y.: Nanoscale 3, 5020–5025 (2011)
- 17. Хакимова Р.Р., Базаров В.В., Гатиятова Ю.И., Валеев В.Ф., Нуждин В.И. Осин Ю.Н., Хайбуллин Р.И., Файзрахманов И.А.: Исследование микроструктуры, оптических и магнитных свойств тонких плёнок оксида цинка (ZnO), имплантированных ионами никеля. Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского 2008. Ежегодник, стр. 73–77. Казань: ФизтехПресс 2009.
- Melkozerova M. A., Krasil'nikov V. N., Gyrdasova O. I., Shalaeva E. V., Baklanova I. V., Buldakova L. Yu., Yanchenko M. Yu. Physics of the Solid State 55, 2459–2465 (2013)
- Gyrdasova O.I., Shalaeva E.V., Krasilnikov V.N., Buldakova L.Yu, Baklanova I.V., Melkozerova M.A., Kuznetsov M.V., Yanchenko M.Yu.: Materials Characterization **179**, 111384 (2021)
- Melkozerova M. A., Krasil'nikov V. N., Gyrdasova O. I., Zabolotskaya E. V., Shalaeva E. V., Samigullina R. F. Theoretical and Experimental Chemistry 48, 149–152 (2012)
- Tsogoo A., Tsedev N., Gibaud A., Daniel Ph., Kassiba A., Fukuda M., Kusano Y., Azuma M., Tsogbadrakh N., Ragchaa G., Dashzeveg R., Ganbold E.-O. RSC Adv. 13, 1256 (2023)
- Altaf C.T., Coskun O., Kumtepe A., Rostas A.M., Iatsunskyi I., Coy E., Erdem E., Sankir M., Sankir N.D.: Scientific Reports 12, 11487, 1–15 (2022)
- Ammar A.U., Yildirim I.D., Aleinawi M.H., Buldu-Akturk M., Turhan N.S., Nadupalli Sh., Rostas A.M., Erdem E.: Materials Research Bulletin 160, 112117, 1–9 (2023)

- Eichel R.-A., Erdem E., Jakes P., Ozarovski A., Tol J.V., Hofmann R.C. and Schneider J.J.: Functional Materials Letters 6, 1330004 (5) (2013)
- 25. Nadupalli S., Repp S., Weber S., Erdem E.: Nanoscale 13 (20), 9160–9171 (2021)
- 26. Parashar S., Murty B., Repp S., Weber S., Erdem E.J.: Appl. Phys. 111 (11), 113712 (2012)
- 27. Janotti A., Van de Walle C.G.: Appl. Phys. Lett. 87 (12), 122102 (2005)
- 28. Janotti A., Van de Walle C.G.: Phys. Rev. B 76 (16), 165202 (2007)
- Yang S., Halliburton L. E., Manivannan A., Bunton P. H., Baker D.B., Klemm M., Horn S., Fujishima A.: Appl. Phys. Lett. 94, 162114 (2009)
- Brant A.T., Giles N.C., Sarker M.A.R., Watauchi S., Nagao M., Tanaka I., Tryk D., Manivannan A.A., Halliburton L.E.: J. App. Phys. 114, 113702 (2013)
- Zhou S., Cizmar E., Potzger K., Krause M., Talut G., Helm M., Fassbender J., Zvyagin S.A., Wosnitza J., Schmidt H.: Phys. Rev. B 79, 113201 (2009)
- Sukhanov A.A., Valeev V.F., Nuzhdin V.I., Khaibullin R.I.: Magn. Reson. Solids 25, 23102 1–8 (2023)
- Laguta V.V., Slipenyuk A.M., Bykov I.P., Glinchuk M.D., Maglione M., Michau D., Rosa J., and Jastrabik L.: Appl. Phys. Lett. 87, 022903 1–3 (2005)

# Получение тонких плёнок кремния на стекле методом магнетронного распыления

## А. Л. Степанов, А. М. Рогов, Д. А. Коновалов

Лаборатория нанооптики и наноплазмоники, научно-исследовательское подразделение перспективных прикладных исследований

Способом реактивного магнетронного осаждения в атмосфере Ar были получены тонкие аморфные плёнки Si, не содержащие H<sub>2</sub>, на подложках из натриево-кальциевого силикатного стекла при различных значениях температуры подложки и потенциала смещения. Методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии были изучены морфология поверхности плёнок и их поперечная структура. В зависимости от условий осаждения наблюдается появление на поверхности осаждаемых плёнок либо сферических кратеров диаметром до нескольких сотен нанометров, либо наноиголок, возвышающихся над поверхностью плёнок. Экспериментально оценена степень прозрачности плёнок Si в видимом спектральном диапазоне. Полученные результаты показывают перспективы для применения технологии магнетронного осаждения с целью получения тонких плёнок Si и их использования в полупроводниковой фотонике в качестве оптически прозрачных материалов.

# Preparation of thin films of silicon on glass by magnetron sputtering

## A. L. Stepanov, A. M. Rogov, D. A. Konovalov

Nanooptics and nanoplasmonics laboratory, scientific research department of perspective applied studies

Using reactive magnetron deposition in an Ar atmosphere, thin amorphous Si films without  $H_2$  were fabricated on soda-lime silicate glass substrates at various substrate temperatures and bias potentials. The surface morphology of the deposited films and their transverse structure were studied using scanning electron and atomic force microscopy. Depending on the deposition conditions, the appearance of either spherical craters with a diameter of up to several hundred nanometers or nanoneedles towering above the surface was observed on the film surfaces. The degree of Si films transparency in the visible spectral range was experimentally estimated. The results show prospects for the application of magnetron deposition technology to obtain thin Si films and their use in semiconductor photonics as optically transparent materials.

# Введение

Поиск решения энергетической проблемы по эффективному преобразованию солнечного излучения в электроэнергию является одним из приоритетных направлений как фундаментальных, так и прикладных исследований энергетики. В настоящее время на практике для обеспечения необходимого высокого уровня поглощения радиации используются солнечные батареи, изготавливаемые из достаточно толстых монокристаллических пластин с-Si толщиной от 180 до 300 мкм. При этом основные затраты на изготовление солнечных элементов определяются выращиванием и последующей технологической обработкой толстослойных подложек с-Si. Поэтому актуальным и экономически важным представляется создание солнечных элементов с тонкими (<0.5 мкм) оптически прозрачными плёнками Si (TSiF) аморфной или поликристаллической структуры [1, 2]. Для тонкослойных солнечных элементов область функционального применения существенно расширяется

при их интеграции с современными компактными сверхлёгкими оптоэлектронными микросхемами и устройствами на основе Si для использования в авиа- и космической промышленности. Естественно, что характеристики таких устройств во многом зависят от структурных особенностей и оптических свойств TSiF [2].

Для изготовления фотоэлектрических материалов TSiF применяются различные методики, в основном это химическое осаждение из паровой фазы и технология обработок мишеней высокочастотной плазмой. При этом методика магнетронного распыления является альтернативным вариантом химического осаждения [2]. Однако информация о микроструктуре TSiF, полученных этим методом, представлена в научной литературе очень ограниченно. Одна из самых ранних работ по формированию TSiF методом магнетронного напыления, по-видимому, была опубликована в 1985 г. [3]. При изготовлении TSiF при данной технологии варьируются определённые экспериментальные параметры, такие как температура подложки ( $T_{sub}$ ), тип газовой атмосферы в камере осаждения, потенциал смещения ( $U_{bp}$ ), плотность мощности на мишени, скорость осаждения и т.д. Так, например, в работе [3] сообщается, что аморфные плёнки а-Si:Н осаждались в атмосфере Ar-H<sub>2</sub> с содержанием H<sub>2</sub> от 3 до 20% при различных  $T_{sub} = 250$  и 300 °C.

В зависимости от требуемых прикладных задач в процессе магнетронного распыления и нанесения TSiF ранее использовались различные типы подложек: c-Si [2, 3], кварц марки супрасил [3], ITO с тонким слоем из Bi [4], покрытия из Ni на аморфном стекле SiO<sub>2</sub> [5], толстые плёнки Ag [6], а также другие материалы.

Данная работа посвящена исследованию морфологии поверхности и оптических свойств безводородных TSiF, полученных методом магнетронного осаждения на поверхности оптически прозрачного натриево-силикатного кварцевого стекла при различных технологических параметрах, таких как  $T_{\rm sub}$  и  $U_{\rm bp}$ . Заметим, если в научной литературе ключевому параметру  $T_{\rm sub}$ , определяющему свойство TSiFs, отводилось достаточно много внимания, то роли  $U_{\rm bp}$  уделять должное внимание стали относительно недавно [7]. Таким образом, в настоящей работе для приготовления TSiF были использованы различные технологические параметры магнетронного осаждения и проведён сравнительный анализ полученных образцов плёнок.

#### Методика эксперимента

В качестве подложек для осаждения TSiF были использованы плоские полированные пластины натриево-силикатного силикатного стекла размером 24×24 мм и толщиной 0.18 мм. Для удаления остаточных органических загрязнений с поверхности подложек и повышения адгезии осаждаемых TSiF проводилась предварительная ионная очистка стёкол в течении 10 мин с помощью ионного источника "Радикал" [8] при следующих параметрах его работы: давление газа Ar  $P = 4.5 \cdot 10^{-4}$  Topp, ток и напряжение разряда I = 20 мА и U = 2.4 В, соответственно. Очистка проводилась в рабочей камере установки по магнетронному осаждению УВН-2М, в которой также в атмосфере Ar при  $P = 5.2 \cdot 10^{-4}$  Торр были сформированы TSiF. Для поддержания постоянного давления газа во время эксперимента для генерации плазмы Ar была использована оригинальная система с обратной связью, подробно описанная в работе [8]. В качестве мишени для её распыления была использована пластина c-Si диаметром 10 см и толщиной 2 мм.

При осаждении TSiF был использован режим магнетронного распыления [8] при частоте 50 кГц, скважностью 80% при постоянном значении I = 610 мА и U = 710-720 В. Продолжительность осаждения составляла 2.5 мин. Мощность разряда поддерживалась постоянной и задавалась в диапазоне 400–600 Вт. Расстояние от мишени до поверхности подложки составляло 80 мм. При осаждении TSiF были выбраны заданные параметры  $T_{sub}$  и  $U_{bn}$ , соответствующие значения которых для каждого из образцов приведены в табл. 1.

Морфология поверхностей TSiF наблюдалась на атомносиловом микроскопе (ACM) Dimension FastScan (Bruker) методом количественного наномеханического картирования и на сканирующем электронном микроскопе (CЭM) Merlin (Carl Zeiss), использующего детектор вторичных электронов In-Lens при ускоряющем напряжении 5 кВ и плотности тока 300 пА. При тех же параметрах работы СЭМ, но с наклоном образцов относительно нормального электронного пучка на угол 70°, проводились наблюдения поперечных сколов образцов. Структурные измерения проводились на СЭМ с помощью детектора дифракции отражённых электронов HKL NordLys (Oxford Instruments). Спектры оптического пропускания образцов измерялись в диапазоне 350–1100 нм с помощью волноводного спектрометра AvaSpec-2048 (Avantes).

#### Результаты и обсуждения

На рис. 1 и 2 представлены изображения поверхностей TSiF, полученные с помощью СЭМ и АСМ. СЭМ-изображения представляют обзор образцов на относительно большом участке поверхности тогда, как АСМ-изображения помогают изучить особенности морфологии с высокой детализацией на небольшой площади. Как следует из СЭМ-изображений поперечных сколов образцов на рис. 16, г, з, к, толщины осаждённых TSiF варьируется в диапазоне 100–200 нм. В качестве примера на вставке к рис. 16 показано увеличенное изображение поперечного сечения плёнки TSiF, позволяющее точно измерить её толщину.

Однотипные изображения дифракции отражённых электронов (не приводятся в статье), состоящие из широких диффузных колец при отсутствии линий Кукучи, свидетельствуют о том, что все TSiF, образовавшиеся при различных значениях  $T_{sub}$  и  $U_{bp}$ , характеризуются аморфной структурой a-Si.

Из СЭМ- и АСМ-изображений образца 1 (рис. 1а, б; рис. 2а, б) следует, что в результате магнетронного осаждения при комнатной температуре и отсутствии U<sub>bp</sub> (табл. 1) происходит образование плёнки TSiF с гладкой поверхностью, на которой наблюдаются небольшие сферические кратеры диаметром около 200-400 нм. Несмотря на наличие достаточно больших гладких участков поверхности на образце 1, наличие таких крупных объёмных дефектов, как кратеры в приповерхностной области TSiF, снижает практическую привлекательность такой плёнки для изготовления солнечных элементов. При магнетронном осаждении без нагрева при  $U_{\rm bp} = -200~{\rm B}$  были получены плёнки TSiF (образец 2) с аналогичными гладкими участками поверхности, но значительно более свободные от дефектов и неровностей (рис. 1в, г; рис. 2в, г) в отличие от образца 1. При этом также образовались кратеры, но с заметно меньшими значениями диаметров и глубин по сравнению с образцом 1. Отметим при этом, что на поверхности образца 1 имеются выступающие



Казанский физико-технический институт. Ежегодник. Том 23, 2024







e

3

к



20m

Рис. 1. СЭМ-изображения плёнок a-Si при нормальном и поперечном наблюдении, полученных методом магнетронного осаждения: a, б образец 1, в, г образец 2, д, е образец 3, ж, з образец 4 и и, к образец 5.


Рис. 2. АСМ-изображения плёнок a-Si, полученных методом магнетронного напыления: a, б образец 1, в, г образец 2, д, е образец 3, ж, з образец 4 и и, к образец 5.

**Таблица 1.** Нумерация образцов и соответствующие значения  $T_{\rm sub}$  и  $U_{\rm bp}$ , используемые при магнетронном напылении TSiF.

Образец №	$T_{\rm sub}$ (°C)	<i>U</i> <sub>bp</sub> (B)
1	25	0
2	25	-200
3	380	0
4	480	-175
5	250	-80

мелкие неровности, которые, по-видимому, являются артефактами (пылинками), попавшими на образец во время его подготовки для наблюдения в СЭМ.

Если магнетронное осаждение происходит на нагретую до 380 °С подложку в отсутствие  $U_{\rm bp}$  (образец 3), то, как видно из микроскопических данных (рис. 1д, е; рис. 2д, е), поверхность образца формируется сильно шероховатой с наличием крупных неравномерных образований Si. При этом сферические кратеры, наблюдаемые для образцов 1 и 2, на образце 3 отсутствуют. Если подложку нагреть до  $T_{\rm sub} = 480$  °С и приложить  $U_{\rm bp} = -175$  В (образец 4), то опять же, как и в случае с образцами 1 и 2, на поверхности образца 4 (рис. 1ж, з; рис. 2ж, з) наблюдается образование множества кратеров с заметно большей концентрацией, чем в предыдущих случаях. Данный кратеры покрывают почти половину свободной гладкой поверхности образца 4. Диаметры сферических кратеров также весьма велики: от 200 до 500 нм.

Отдельный интерес представляет образец 5, изготовленный при средних значениях параметров  $T_{\rm sub} = 250$  °C и  $U_{\rm bp} = -80$  В. На поверхности TSiF (рис. 1и, ж; рис. 2и, ж) присутствует множество наноиголок Si длиной 200–250 нм и диаметром около 10–20 нм, которые ранее не наблюдались при магнетронном осаждении TSiF. Данные наноиголки равномерно покрывают всю площадь образца 5, расположены под уклоном и ориентированы в одном направлении.

Механизмы образования столь крупных дефектов в виде сферических кратеров и возвышающихся наноиголок на поверхности TSiF, полученных методом магнетронного распыления, ранее в научной литературе не были описаны и поэтому требуют дальнейшего более глубокого изучения. Однако, оценивая морфологию и качество поверхностей TSiF в зависимости от использованных технологических параметров, можно сделать вывод, что для практического использования TSiF при изготовлении солнечных элементов и фотоприемных устройств наиболее подходящим является образец 2 ( $T_{sub} = 25$  °C и  $U_{bp} = -200$  В). Данная TSiF характеризуется наибольшой площадью гладкой поверхности с минимальным количеством дефектов.

Для оценки возможности использования полученных TSiF в качестве оптически прозрачных элементов фотоники были измерены их спектры оптического пропускания, которые представлены на рис. 3. Как видно из приведённых спектров, все полученные TSiF демон-



Рис. 3. Спектры оптического пропускания плёнок a-Si, полученных методом магнетронного напыления: 1 – образец 1, 2 – образец 2, 3 – образец 3, 4 – образец 4, 5 – образец 5.

стрируют определённую степень прозрачности в видимом оптическом диапазоне, в котором объёмный материал Si почти полностью поглощает свет. Наблюдаемые на рис. 3 кривые представляют собой спектральные зависимости чередующихся максимумов и минимумов в зависимости от конкретного образца. Данное спектральное поведение определяется интерференцией света от TSiF, расположенных на поверхности стеклянной подложки, как это наблюдалось ранее для Si плёнок, осаждённых другими способами [9]. Разницу в числе максимумов и минимумов можно объяснить изменением плотности TSiF, соответствующих констант оптического поглощения и преломления, наличием крупных поверхностных дефектов и вызванным ими рэлеевским рассеянием света [10], а также вариацией толщин TSiF, что видно из измерений на сколах образцов (рис. 1). Выбранный образец 2 с наилучшей морфологией поверхности характеризуется очень широкой полосой прозрачности с максимумом около 800 нм.

#### Заключение

В настоящей работе продемонстрировано, что для нанесения TSiF на поверхность подложки из натриевокальциевого силикатного стекла может быть использовано магнетронное осаждение. Варьируя технологические параметры  $T_{sub}$  и  $U_{bp}$ , были изготовлены TSiF с различной морфологией и набором поверхностных дефектов. Установлено, что наиболее пригодный для практического применения образец был изготовлен при  $T_{sub} = 25$  °C и  $U_{bp} = -200$  В. Также показано, что все плёнки TSiF обладают достаточно высокой оптической прозрачностью в видимой области спектра. Они могут быть использованы в фотонных приложениях для создания солнечных эле ментов, а также в качестве матриц для получения нанопористых рассеивающих слоёв с применением метода ионной имплантации [11].

Авторы выражают благодарность И. М. Климович и В. А. Зайкову из Белорусского государственного уни-

верситета (Минск) за помощь в проведении реактивного магнетронного осаждения. Исследование морфологии поверхности нанопористых слоёв проводилось в рамках выполнения госзадания ФИЦ КазНЦ РАН.

#### Литература

- 1. Polman A., Knight M., Garnett E.C., Sinke W.C.: Science 352, 307-1–307-12 (2014)
- Bailey L.R., Proudfoot G. M., Mackenzie B., Andersen N., Karlsson A., Ulyachin A.: Phys. Stat. Sol. A 1, 42–46 (2015)
- Demichelis F., Tagliaferrro A., Tresso E., Rava P.: J. Appl. Phys. 57, 5424–5427 (1985)

- Wu H., Jiang X., Li. W., Wang J., Zeng Y., Ming Y.: Mater. Lett. 188, 312–315 (2017)
- 5. Guliants E., Anderson W.A.: J. Appl. Phys. 87(7), 3532-3536 (2000)
- Guo J., Ye C., Wang X., Yang P., Zhang S.: Plasma Sci. Technol. 19, 75502 (2017)
- 7. Jun S.-I., Rack P.D.: Appl. Phys. Lett. 89, 22104 (2006)
- Климович И.М., Кулешов В.Н., Зайков В.А., Бурмаков А.П., Комаров Ф.Ф., Людчик О.Р.: Приборы и методы измерений 6, 139–147 (2015)
- Bouizen Y., Kefif K., Sib J.D., Benlakehal D., Kebab A., Belfedal A., Chahed L.: J. Non-Cryst. Solids 358, 854–859 (2012)
- Bohren C.F., Huffman D.R.: Absorption and Scattering of Light by Small Particles, N.Y.: John Wiley & Sons Inc., 1998.
- Степанов А.Л., Нуждин В.И., Рогов А.М., Воробьёв В.В.: Формирование слоёв пористого кремния и германия с металлическими наночастицами. Казань: ФИЦ КазНЦ РАН 2019.

## Образование слоёв нанопористого Ge различной морфологии при имплантации с-Ge ионами Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup> и Bi<sup>+</sup> с энергиями 10–40 кэВ

Т. П. Гаврилова, В. Ф. Валеев, В. И. Нуждин, А. М. Рогов, Д. А. Коновалов, С. М. Хантимеров, А. Л. Степанов

Лаборатория радиоспектроскопии диэлектриков, лаборатория радиационной физики, лаборатория нанооптики и наноплазмоники

В работе исследовано формирование тонких поверхностных аморфных слоёв нанопористого Ge различной морфологии при высокодозовой ионной имплантации гладких монокристаллических подложек с-Ge в диапазоне энергий облучения 10–40 кэВ. Имплантация проводилась ионами металлов различных масс при одном значении плотности тока в ионном пучке 5 мкA/см<sup>2</sup> и дозах  $1.0 \cdot 10^{17}$  ( $^{63}Cu^+$ ) и  $5.0 \cdot 10^{16}$  ( $^{108}Ag^+$ ,  $^{209}Bi^+$ ) ион/см<sup>2</sup>. Для изучения морфологии поверхностей нанопористых слоёв была использована высокоразрешающая сканирующая электронная микроскопия. Установлено, что при малых энергиях облучения 10-15 кэВ для относительно легких ионов  $^{63}Cu^+$  и  $^{108}Ag^+$  на поверхности Ge формируются разориентированные тонкие игольчатые нанообразования, а в случае более тяжёлых ионов  $^{209}Bi^+$  образуется пористый слой, состоящий из плотно упакованных переплетающихся нанонитей. При высоких энергиях 30–40 кэВ морфология нанопористого Ge с увеличением массы внедряемого иона меняет свою форму последовательно от трёхмерной сетчатой структуры до губчатой, состоящей из отдельных пространственно-разнесённых утончённых переплетающихся нанонитей.

## Formation of nanoporous Ge layers with various morphologies during implantation of c-Ge by Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup> and Bi<sup>+</sup> ions with energies of 10–40 keV

T. P. Gavrilova, V. F. Valeev, V. I. Nuzhdin, A. M. Rogov, D. A. Konovalov, S. M. Khantimerov, A. L. Stepanov

Laboratory of radiospectroscopy of dielectrics, Laboratory of physics of carbon nanostructures and composite systems, Nanooptics and nanoplasmonics laboratory, scientific research department of perspective applied studies

The formation of thin surface amorphous nanoporous Ge layers with various morphologies during high-dose ion implantation of smooth monocrystalline c-Ge substrates with energy range of 10–40 keV was studied. Implantation was carried out with metal ions of various masses at the same current density of 5  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> and doses of 1.0·10<sup>17</sup> (<sup>63</sup>Cu<sup>+</sup>) and 5.0·10<sup>16</sup> (<sup>108</sup>Ag<sup>+</sup>, <sup>209</sup>Bi<sup>+</sup>) ions/cm<sup>2</sup>. High-resolution scanning electron microscopy was used to analyse the surface morphology of nanoporous layers. It was shown that at low irradiation energies of 10–15 keV for relatively light <sup>63</sup>Cu<sup>+</sup> and <sup>108</sup>Ag<sup>+</sup> ions, misoriented thin needle-shaped nanoformations are formed on the Ge surface. In the case of <sup>209</sup>Bi<sup>+</sup>, a nanoporous layer is formed consisting of densely packed intertwined nanowires. At high energies of 30–40 keV, the morphology of nanoporous Ge, with increasing mass of the introduced ion, changes their shape successively from a three-dimensional network structure to a spongy structure, consisting of individual spatially separated thin intertwined nanowires.

#### Введение

Ранее были показаны новые возможности практического применения тонких нанопористых слоёв германия (PGe), сформированных методом низкоэнергетической высокодозовой имплантации [1–5]. Слои PGe могут быть использованы в качестве антиотражающих покрытий для уменьшения оптических потерь и повышения эффективности преобразования фотонного сигнала в электрический в солнечных элементах [1, 2] и для изготовления фотоприёмников ближнего ИК-диапазонов [3, 4], а также с целью создания анодов ионно-литиевых аккумуляторных батарей с высокой ёмкостью, выдерживающих без механических разрушений большое количество циклов зарядки и разрядки в рабочих электролитах [5, 6].

Как обсуждается в работах [7, 8], характеристические параметры PGe, такие как удельная поверхность нанопор, величина свободного объёма, размерные показатели наноструктур, составляющих поры элементов и т.д., в случае получения слоёв PGe методом имплантации ионов металлов, определяются основными условиями технологического процесса: энергией *E*, дозой *D*, плотностью тока в ионном пучке *J*, температурой облучаемой матрицы, массой внедряемого иона и др.

Значение Е является одним из ключевых показателей ионной имплантации. Используемые на практике Е условно можно разделить на несколько рабочих диапазонов. Наиболее высокие используемые Е составляют величины от десятков МэВ до ГэВ. Такой диапазон Е определяет так называемую имплантацию с наиболее быстрыми ионами (SWIFT heavy ion irradiation). В этом случае, для получения слоя PGe глубоко от практически неразрушаемой поверхности подложки в с-Ge, после ионной имплантации, как правило, требуется проведение дополнительно интенсивного термического отжига, что было показано, например, при облучении с-Ge ионами <sup>197</sup>Au<sup>13+</sup> с E = 185 МэВ [9] или <sup>108</sup>Ag<sup>+</sup> с E = 100 МэВ [10]. Далее, среди используемых энергий имплантации выделяется широкий средний диапазон с несколько меньшими значениями от ~50 до 500 кэВ. Примеры таких экспериментов можно найти в работах, описывающих имплантацию ионами <sup>122</sup>Sb<sup>+</sup> с *E* = 200 кэВ [11] или <sup>119</sup>Sn<sup>+</sup> с E = 150 кэВ [12]. При этом, как и при меньших E, слои РGе формируются с открытыми поверхностными порами. Следующий диапазон составляют малые Е от ~10 до 50 кэВ. Иллюстрациями применения данных Е являются работы, где использовалось облучение с-Ge ионами <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> [13] или <sup>119</sup>Sn<sup>+</sup> [14] с E = 30 кэВ. Образование поверхностных наноструктур различных полупроводников при наиболее низких значениях *E* < 10 кэВ имплантации с участием процесса эффективного распыления поверхности обсуждается в работах [15-19].

Предлагаемое сообщение посвящено анализу и особенностям изменения типа морфологии поверхностных слоёв PGe, формируемых при низкоэнергетической имплантации с E=10-40 кэВ для ионов металлов различной массы на примерах  ${}^{63}$ Cu<sup>+</sup>,  ${}^{108}$ Ag<sup>+</sup> и  ${}^{209}$ Bi<sup>+</sup>.

#### Методика эксперимента

В качестве подложек для ионной имплантации использовались гладкие полированные пластины с-Ge толщиной 700 мкм с кристаллографической ориентацией (111). Имплантация проводилась при выбранных условиях облучения E = 10, 20, 30 и 40 кэВ для  $^{63}$ Cu<sup>+</sup> при  $D = 1.0 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и E = 10, 15, 25 и 30 кэВ для  $^{108}$ Ag<sup>+</sup> при  $D = 5.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, а также для  $^{209}$ Bi<sup>+</sup> с E = 15 и 35 кэВ при  $D = 5.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> на ионном ускорителе ИЛУ-3 при нормальном угле падения пучка ионов на поверхность с-Ge. Для сравнительных экспериментов выбор ионов для облучения был обусловлен заметным различием их масс. Особенности работы ускорителя ИЛУ-3 подробно описаны в работе [8]. Плотность тока в ионном пучке *J* в данных экспериментах была задана одинаковой 5 мкА/см<sup>2</sup>. Размер образца составлял 1×1 см.

Морфология сформированных поверхностных слоёв наблюдалась и регистрировалась на сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss) при заданном ускоряющем напряжении зондирующих электронов 5 кВ и плотности тока 300 пА. Данный микроскоп оснащён детектором дифракции отражённых электронов (ДОЭ) HKL NordLys (Oxford Instruments). Достоверность полученных результатов по наблюдению морфологии поверхности облучённой различными ионами поверхности с-Ge обеспечена воспроизводимыми измерениями на серии образцов, полученных в результате нескольких повторяющихся экспериментов по ионной имплантации.

#### Результаты и обсуждения

Для оценки профилей неоднородного распределения имплантируемых ионов в приповерхностной области образца Ge, облучаемого ионами металлов  ${}^{63}$ Cu<sup>+</sup>,  ${}^{108}$ Ag<sup>+</sup> и  ${}^{209}$ Bi<sup>+</sup> для конкретных значений E = 10, 15, 20, 25,30, 35 и 40 кэB, была использована находящаяся в открытом доступе компьютерная программа SRIM-2013, подробно описанная в работе [20]. При помощи данной программы возможно моделировать методом Монте-Карло статистическое распределение имплантированных ионов в облучаемой матрице Ge. В настоящих расчётах распыление поверхности подложки Ge не учитывалось.

Результаты моделирования профилей имплантированных ионов в объёме Ge для различных значений Е облучения представлены на рис. 1. Видно, что накопление атомов металла, возникших после нейтрализации имплантированных ионов, в приповерхностной области образца приводит к статистическому распределению концентрации примеси по гауссовой кривой с максимумом залегания на глубинах проекционного пробега R<sub>p</sub>. При этом разброс залегания всех атомов металла от положения максимума  $R_{\rm p}$  определяется как  $\Delta R_{\rm p}$ . Толщина имплантированного слоя, как предлагается условно оценивать её в работе [21], составляет величину  $h = R_{\rm p} + 2\Delta R_{\rm p}$ . Значения расчётных параметров  $R_p$ ,  $\Delta R_p$  и h для различных E, соответствующих случаям облучения ионами <sup>63</sup>Cu<sup>+</sup>, <sup>108</sup>Ag<sup>+</sup> и <sup>209</sup>Ві<sup>+</sup>, приведены на вставках рис. 1а-в, соответственно. Сравнивая данные рисунки между собой, можно сделать следующие основные заключения. С увеличением массы имплантированного иона уменьшается глубина его проникновения R<sub>p</sub> в образец с-Ge, и соответственно, уменьшается толщина имплантированного слоя. Например, для E = 30 кэВ величина h = 40.7 нм для  ${}^{63}Cu^+$  (рис. 1a), и h = 28.2 нм для <sup>108</sup>Ag<sup>+</sup> (рис. 1б). Также следует отметить, что с повышением Е значение h увеличивается для всех использованных ионов, в том числе, для ионов <sup>209</sup>Bi<sup>+</sup> h увеличивается от 15.1 до 23.8 нм при изменении Е от 15 до 35 кэВ, соответственно (рис. 1в).

На рис. 2 приведено СЭМ-изображение поверхности с-Ge до проведения ионной имплантации. Как можно видеть, поверхность является ровной без каких-либо морфологических наноразмерных фрагментов. Присутствующие на изображении несколько дефектов являются артефактами и обусловлены осевшей на образец пылью (данные артефакты были использованы для точной фокусировки электронного луча на поверхности образца в вакуумной колонне СЭМ).



Рис. 1. Расчётные концентрационные профили распределения имплантированных ионов в Ge: а <sup>63</sup>Cu<sup>+</sup>, б <sup>108</sup>Ag<sup>+</sup> и в <sup>209</sup>Bi<sup>+</sup>.

Согласно данным ДОЭ, все сформированные имплантацией поверхностные слои Сu: PGe, Ag: PGe и Bi: PGe являются аморфными a-Ge. ДОЭ-изображение, формируемое линиями Кикучи для случая с-Ge, сменяется картиной, образуемой диффузными аморфными кольцами от облучённых материалов.

В качестве наиболее лёгких ионов в настоящем исследовании были выбраны  ${}^{63}$ Cu<sup>+</sup>. СЭМ-изображения поверхности с-Ge, облучённой ионами  ${}^{63}$ Cu<sup>+</sup> с различными значениями E = 10, 20, 30 и 40 кэВ, приведены на рис. 3. В отличие от гладкой подложки с-Ge (рис. 2), на имплантированных образцах Cu:PGe наблюдается образование нанопористых



Рис. 2. СЭМ-изображение необлученной поверхности с-Ge.

слоёв различных морфологических типов. При наименьшем значении E = 10 кэВ на с-Ge в тонком (h = 18.6 нм, рис. 1а) имплантированном слое формируются плотноупакованные разориентированные в плоскости поверхности короткие игольчатые нанообразования, не превышающие длину 150 нм с диаметрами до 20 нм (рис. 3а). Между игольчатыми нанообразованиями свободное пространство практически отсутствует. С последовательным увеличением E до 40 кэВ происходит увеличение h до 50.5 нм (рис. 1а), а квазидвумерная игольчатая структура (рис. 3а) преобразуется в трёхмерный "нейронноподобный" сетчатый слой РGe с наночастицами в узлах, соединёнными тонкими нанонитиями (рис. 36-г). Диаметры формируемых нанонитей с ростом E уменьшаются.

Впервые результаты формирования PGe структуры на поверхности подложек с-Ge для случая облучения ионами  ${}^{63}$ Cu<sup>+</sup> с *E* = 40 кэВ были описаны в работе [22]. При этом наблюдалось последовательное изменение морфологии слоя PGe от дырочной сотовой до трёхмерной сетчатой с ростоцм D в интервале от  $1.8 \cdot 10^{15}$  до  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Однако при этом игольчатые образования, появляющиеся при E = 10 кэВ, не регистрировались. Для данного типа композиционного материала Cu:PGe можно высказать предположение о возможности образования при ионной имплантации не только металлических наночастиц Си, но и нанофрагментов германида Си. На практике экспериментального подтверждения образования германида Си предоставлено не было. В этом плане могут оказаться полезными исследования методом фотоэлектронной микроскопии, которые пока ещё не реализованы на данном типе образцов Cu:PGe. Сами по себе различные соединения германия с атомами Си, синтезированные различными методами такими как, например, сплавление или спекание соответствующих химических компонент, термическое разложение в вакууме, электролиз и др., изучаются достаточно давно [23] и продолжают активно исследоваться в настоящее время [24-27]. В частности, в работе [27] отмечается, что для образования наиболее стабильной фазы ε<sub>1</sub>-Си<sub>3</sub>Ge требуются относительно высокие температуры 250-400 °С. Вероятно, что образование германида Си может быть реализовано при облучении ионами <sup>63</sup>Cu<sup>+</sup> нагретых до соответствующих температур подложек с-Ge.

научные сообщения Казанский физико-технический институт. Ежегодник. Том 23, 2024 | 113 a б в Г

Puc. 3. CЭМ-изображение поверхности с-Ge, облучённого ионами  ${}^{63}$ Cu<sup>+</sup> при  $D = 1.0 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и J = 5 мкА/см<sup>2</sup> с различными E облучения: а 10, б 20, в 30 и г 40 кэВ.

На рис. 4 показаны СЭМ-изображения поверхности РGе слоёв, сформированных имплантацией подложки с-Ge ионами  ${}^{108}Ag^+$  с различной E облучения 10, 15, 25 и 30 кэВ. С ростом Е наблюдается изменение морфологии наноструктурированной поверхности PGe. Также как и при облучении ионами  ${}^{63}Cu^+$  (рис. 2a), при E = 10 кэВ имплантированный слой Ag:PGe характеризуется наличием на поверхности образца наноструктурированных игольчатых



Рис. 4. СЭМ-изображение поверхности с-Ge, облучённого ионами  $^{108}$ Ag<sup>+</sup> при  $D = 5.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и J = 5 мкА/см<sup>2</sup> с различными E облучения: а 10, б 15, в 25 и г 30 кэВ.

образований примерно такой же размерности, хаотично ориентированных в плоскости поверхности образца. При этом условная величина h для данного слоя оказывается несколько меньше – 14.3 нм (рис. 16). В отличие от СЭМизображений, приведённых на рис. 3 для образца Cu:PGe, с повышением E облучения до 30 кэВ морфология Ag:PGe слоя трансформируется не в трёхмерную сетчатую структуру (рис. 3г), а формируется губчатый слой с h = 28.2нм, состоящий из переплетающихся нанонитей (рис. 4г). Диаметры нанонитей при этом возрастают более чем в два раза при повышении E от 15 до 30 кэВ.

Наиболее ранние исследования по облучению с-Ge ионами  ${}^{108}\text{Ag}^+$  при высоких *D* до 10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup>, приводящими к образованию PGe структур глубоко в объёме матрицы, описаны в работах [28-31]. Однако при этом использовалась ионная имплантация SWIFT с Е = 2.5 и 100 МэВ, что не относится к случаю низкоэнергетического облучения, рассматриваемого в настоящей работе. Первое сообщение, в котором было экспериментально продемонстрирована принципиальная возможность создания слоя PGe с наночастицами Ад при ионной имплантации с низкой Е = 30 кэВ и  $D = 7.5 \cdot 10^{16} - 1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, было представлено в работе [33]. Позднее методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было показано [8], что германиды Ag в имплантированном слое Ag:PGe для данных условий облучения не присутствуют. Это заключение подтверждается диаграммами состояний Ag-Ge [23], указывающих на то, что германиды Ag образуются при температурах, превышающих 600 °С,

т.е. в условиях, заметно отличающихся от проведённой ионной имплантации [33]. В контексте рассматриваемой системы Ag-Ge следует указать на достаточно широкие исследования по созданию сплавов AgGe в большом диапазоне пропорций составляющих их несмешиваемых химических компонент [33, 34]. Однако данные сплавы самоорганизованы без наличия в них германидов Ag.

Особенности в различии морфологии поверхности образца с-Ge, имплантированного ионами <sup>209</sup>Bi<sup>+</sup> с Е облучения 15 и 35 кэВ, отражены на СЭМ-изображениях (рис. 5), приведённых в двух масштабах. При E = 15 кэВ структура поверхностного слоя Bi:PGe состоит из плотноупакованных переплетающихся нанонитей диаметром 20–25 нм (рис. 5а, б). С повышением до E = 35 кэВ морфология РGе претерпевает изменение, и структура становится губчатой, однако при этом диаметры нанонитей существенно уменьшаются до 8-10 нм. При этом переплетающиеся нанонити оказываются дистанционно разнесёнными на расстояния до 200 нм, образуя между собой достаточно большие пустоты (рис. 5в, г). В случае иона <sup>209</sup>Ві<sup>+</sup>, нанонити оказываются также более тонкими и неплотно упакованными по сравнению с несколько более плотно упакованными и толстыми нитями в губчатом слое PGe, сформированном облучением более лёгкими ионами  ${}^{108}\text{Ag}^+$  при E = 15 кэВ (рис. 4г).

История имплантации с-Ge ионами <sup>209</sup>Bi<sup>+</sup>, приводящими к образованию слоя PGe, начинается с ранних работ [35, 36], в которых облучение проводилось при высоком значении E = 280 кэВ и  $D = 4.0 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, что оказывается за пределами условий, рассматривае-



**Рис. 5.** СЭМ-изображение поверхности с-Ge, облучённого ионами  $^{209}$ Bi<sup>+</sup> при  $D = 5.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и J = 5 мкА/см<sup>2</sup> с различными E облучения: **а**, **б** 15 и **в**, **г** 35 кэВ.

мых в настоящей статье. Позднее были представлены результаты по облучению с-Ge ионами <sup>209</sup>Bi<sup>+</sup> с низкой E = 30 и 60 кэВ при  $D = 5.0 \cdot 10^{13} - 5.0 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, используя методику фокусированного ионного пучка на электронном микроскопе [37]. Авторы [37] сообщают, что с ростом D в диапазоне 1.0·10<sup>14</sup>-5.0·10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup> наблюдалось изменение морфологии PGe, в частности, увеличивается размер пор в губчатой структуре, состоящей из нанонитей Ge. При этом делается заключение об эффекте насыщения для обоих *E* при  $D = 5.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, при достижении которой морфология пор и их размерность не изменяются. Об используемых значениях Ј в работе [37] не сообщается, что не позволяет говорить о возможном нагреве образцов во время облучения. Эта работа оказывается наиболее близкой к представляемым в настоящем сообщении результатам, хотя более низкие E = 15 кэВ в ней не были использованы. Результаты, полученные при более высоких значениях Е, оказываются схожими, что подтверждает их достоверность.

В работе [23] констатируется, что Ві и Ge обладают равной взаимной растворимостью в твёрдом состоянии при 250 °C. Соединения Ge<sub>27</sub>Bi<sub>37</sub> активно исследуются в настоящее время с целью создания электродов Мg-ионных аккумуляторных батарей [38]. Потенциально, германиды Ві также могут формироваться в облучённом Ge, что требует экспериментальной проверки. Однако в случае смешения Ge с Bi, ситуация заметно осложняется вследствие большой разницы в температуре плавления 938.2 и 271.4 °C соответствующих химических компонент по сравнению со случаями Cu и Ag, характеризуемыми величинами температуры плавления 1085 и 961.8 °C, соответственно.

Следует отметить, что губчатые слои Ag:PGe и Bi:PGe, состоящие из переплетающихся нанонитей, показанные на рис. 4д (<sup>108</sup>Ag<sup>+</sup>) и 5в, д (<sup>209</sup>Bi<sup>+</sup>) для E = 30 и 35 кэВ, соответственно, формируются при имплантации с-Ge ионами сравнимыми или превышающими массу <sup>108</sup>Ag<sup>+</sup>. Структуры, схожие по морфологии с Ag:PGe [39, 40], также наблюдались и для других тяжёлых ионов промежуточных масс, например, для <sup>115</sup>In<sup>+</sup> [2], <sup>119</sup>Sn<sup>+</sup> [14] и <sup>122</sup>Sb<sup>+</sup> [41] при E = 30 кэВ. Однако вопросы образования германидов In и Sn при ионной имплантации в литературе также пока ещё не рассматривались.

В научных работах даются различные объяснения образования PGe при ионной имплантации [11], которые варьируются от распыления с последующим повторным осаждением материала [16, 42], появления тепловых пиков и последующих микровзрывов на облучаемой поверхности [7, 41] до кластеризации генерируемых вакансий при их диффузии в междоузлиях [43–46]. Однако в работе [11] высказано мнение о том, что в отличие от процесса распыления, которое приводит к удалению поверхностных атомов, образование нанопор подчиняется закону сохранения массы, и эффект распыления в механизме образования порможет быть исключён. Справедливость этого мнения подтверждает работа [14], в которой слой PGe формировался при ионной имплантации под тонкой поверхностной защитной плёнкой на с-Ge из нитрида кремния.

Как уже было отмечено, процесс порообразования зависит от условий и параметров ионной имплантации. Однако при обсуждении механизмов образования PGe, как правило, пренебрегают рассмотрением химического взаимодействия имплантированных ионов с матрицей Ge с образованием различных композиционных соединений – германидов. Это обусловлено тем, что в ряде работ сообщается о формировании РGе при облучении с-Ge ионами <sup>73</sup>Ge<sup>+</sup>, например, [8, 44, 45, 47]. Дискуссия и обзор работ по образованию различных морфологических форм РGe, приведённые в настоящей статье, с высокой степенью вероятности позволяют предполагать, что при ионной имплантации в структуре PGe могут образовываться химические соединения - германиды. Более того, возможно, что образующиеся фрагменты германидов определяют тип морфологических структур наряду с выбранными условиями ионной имплантации. Тем самым авторы настоящей работы привлекают внимание к широкой задаче по созданию германидов в имплантированных слоях Ge методом ионной имплантации в приповерхностных слоях Ge.

#### Заключение

Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, демонстрируют образование тонких аморфных слоёв РGe различных морфологий при высокодозовом облучении монокристаллических подложек с-Ge ионами металлов  ${}^{63}$ Cu<sup>+</sup>,  ${}^{108}$ Ag<sup>+</sup> и  ${}^{209}$ Bi<sup>+</sup>, при E = 10-40 keV. Показано, что при малых энергиях облучения Е, в зависимости от массы ионов, на поверхности с-Ge образуются игольчатые нанообразования (<sup>63</sup>Cu<sup>+</sup> и <sup>108</sup>Ag<sup>+</sup>) или слой плотноупакованных нанонитей (<sup>209</sup>Bi<sup>+</sup>). При высоких *Е* морфология тонких поверхностных слоёв нанопористого Ge с ростом массы внедряемого иона меняет свою форму последовательно от трёхмерной сетчатой (<sup>63</sup>Cu<sup>+</sup>) до губчатой (<sup>108</sup>Аg<sup>+</sup> и <sup>209</sup>Вi<sup>+</sup>), образованную отдельными разряжёнными переплетающимися нанонитями. Для возможного объяснения образования различных морфологических форм РGе помимо рассмотрения условий и параметров ионного облучения с-Ge таких, как Е и масса имплантированного иона, рассматриваемых в настоящей работе, необходимо принять во внимание и учесть при планировании будущих экспериментов возможность образования германидов и их влияния на формирование PGe.

Работа была выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 19-79-10216.

#### Литература

- 1. Datta D.P., Som T.: Solar Energy 223, 367-375 (2021)
- Степанов А.Л., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Коновалов Д.А., Рогов А.М: Письма ЖТФ 49(8), 10–12 (2023)
- Caudevilla D., Algaidy S., Perez-Zenteno F., Duarte-Cano S., Garsia-Hemme R., San Andres E., del Prado A., Barrio R., Torres I., Garcia-Hemme E., Pastor D.: Semicond. Sci. Technol. 37, 124001 (2022)

- Gandhi H.H., Pastor D., Tran T.T., Kalchmair S., Smile L.A., Mailoa J.P., Milazzo R., Napolitani E., Loncar M., Williams J.S., Aziz M.J., Mazur E.: Phys. Rev. Lett. 14, 64051 (2020)
- Rudawski N.G., Darby B.L., Yates B.R., Jones K.S., Elliman R.G., Volinsky A.A.: Appl. Phys. Lett. 100, 83111 (2012)
- Гаврилова Т.П., Хантимеров С.М., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Рогов А.М., Степанов А.Л.: Письма ЖТФ 48(8), 33–35 (2022)
- 7. Rudawski N.G., Jones K.S.: J. Mater. Res. 28(13), 1633-1645 (2013)
- 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.
- Ridgway M.C., Bierschenk T., Giilian R., Afra B., Rodriguez M.D., Araujo L.L., Byrne A.P., Kirby N., Pakerinen P.H., Djurabekova F., Nordlund K., Schleberger M., Osmani O., Mendeleev N., Rethfeld B., Kluth P.: Phys. Rev. Lett. **110**, 245502 (2013)
- Hooda S., Khan S.A., Satpati B., Kanjilal D., Kabiraj D.: Appl. Phys. Lett. 108, 201603 (2016)
- Lohner T., Németh A., Zolnai Z., Kalas B., Romanenko A., Khánh N.Q., Szilágyi E., Kótai E., Agócs E., Tóth Z., Budai J., Petrik P., Fried M., Bársony I.: J. Gyulai. Mater. Sci. Semicond. Proc. **152**, 107062 (2022)
- Prucnal S., Zuk J., Hübner R., Duan J., Wang M., Pyszniak K., Drozdziel A., Turek M., Zhou S.: Materials 13, 1408 (2020)
- Wen S.-Y., He L., Zhu Y.-H., Luo J.-W.: J. Appl. Phys. 133, 45703 (2023)
- Chowdhury D., Mondal S., Secchi M., Giordano M.C., Vanzetti L., Barozzi M., Bersani M., Giubertoni D., de Mongeot F.B.: Nanotechnology 33, 305304 (2022)
- Ou X., Keller A., Helm M.: Fassbendr J., Facko S.: Phys. Rev. Lett. 111, 16101 (2013)
- Kudriavtsev Y., Hernandez-Zanabria A., Salinas C., Asomoza R.: Vacuum 177, 109393 (2020)
- Kudriavtsev Y., Asomoza R., Hernandez A., Kazantsev D.Y., Ber B.Y., Gorokhov A.N.: J. Vacuum Sci. Technol. A 38, 53203 (2020)
- Smirnova M.A., Ivanov A.S., Bachurin V.I., Churilov A.B.: J. Phys. Conf. Ser. 2086, 12210 (2021)
- Vázquez L., Redondo-Cubero A., Lorentz K., Palomares F.J., Cuerno R.: J. Phys. Conens. Matter. 34, 333002 (2022)
- Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P.: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 268, 1818–1823 (2010)
- Nastasi M., Mayer J.W., Hirvonen J.K.: Ion-Solid Interactions. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1996.
- Рогов А.М., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Романов И.А., Климович И.М., Степанов А.Л.: Российские нанотехнологии 13(9–10), 35 (2018)
- 23. Самсонов Г.В., Бондарев В.Н.: Германиды. М.: Металлургия, 1968.
- Furgeaud C., Simont L., Michel A., Abadias G.: Acta Mater. 159, 286–295 (2018)

- Smith E.M., Streyer W.H., Nader N., Vangala S., Grzybowski G., Soref R., Wasserman D., Cleary J.W.: Opt. Mater. Express 8(4), 319998 (2018)
- Shang C., Hu L., Luo D., Kempa K., Zhang Y., Zhou G., Wang X., Chen Z.: Adv. Sci. 7, 2002358 (2020)
- Aboelfotoh M.O., Borek M.A., Narayan J.: J. Appl. Phys. 87(1), 365–368 (2000)
- Steinbach T., Wernecke J., Kluth P., Ridgway M.C., Wesch W.: Phys. Rev. B 84, 104108 (2011)
- Hooda S., Khan S.A., Satpati B., Uedono A., Sellaiyan S., Asokan K., Kanjilal D., Kabiraj D.: Microporous Mesoporous Mater. 225, 323–330 (2016)
- Hooda S., Satpati B., Ojha S., Kumar T., Kanjilal D., Kabiraj D.: Mater. Res. Express 2, 45903 (2015)
- Hooda S., Khan S. A., Satpati B., Stange D., Buca D., Bala M., Pannu C., Kanjilal D., Kabiraj D.: Appl. Phys. A 122, 227 (2016)
- Stepanov A.L., Vorobev V.V., Ermakov M.A., Valeev V.F., Nuzhdin V.I.: Scientific J. Microelectronics 4(3), 11–17 (2014)
- Delsante S., Borzone G., Novakovic R.: Thermochimica Acta 682, 178432 (2019)
- Manasijevic D., Balanovic L., Markovic I., Gorgievski M., Stamenkovic U., Minic D., Premovic M., Dordevic A., Cosovic V.: J. Thermak. Analysis Calorimetry 147, 1955–1964 (2022)
- Appleton B.R., Holland O.W., Narayan J., Schow III O.E., Williams J.S., Short K.T., Lawson L.: Appl. Phys. Lett. 41(8), 711–712 (1982)
- Holland O.W., Appleton B.R., Narayan J.: J. Appl. Phys. 54(5), 2295–2301 (1983)
- 37. Bischoff L., Pilz W., Schmidt B.: Appl. Phys. A 104, 1153-1158 (2011)
- 38. Zhang Z., Song M., Si C., Cui W., Wang Y.: eScience 3, 100070 (2023)
- Stepanov A.L., Farrakhov B.F., Fattakhov Ya.V., Rogov A.M., Konovalov D.A., Nuzhdin V.I., Valeev V.F.: Vacuum 186, 110060 (2021)
- Stepanov A.L., Khantimerov S.M., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Rogov A.M.: Vacuum 194, 110552 (2021)
- Rogov A.M., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Stepanov A.L.: Composit. Comm. 19, 6–10 (2020)
- Bellon P., Chey S.J., van Nostrand J.E., Ghaly M., Cahill D.G., Averback R.S.: Surf. Sci. 339(1–2), 135–141 (1995)
- Kim J.C., Cahill D.G., Averback R.S.: Surf. Sci. 574(2–3), 175–180 (2005)
- 44. Wilson I.H.: J. Appl. Phys. 53, 1698-1705 (1982)
- Desnica-Frankovic I.D., Dubcek P., Desnica U.V., Bernstorff S., Ridgway M.C., Glover C.J.: Nucl. Instr. Meth. Phes. Res. B 249(1–2), 114–117 (2006)
- Impellizzeri G., Romano L., Bosco L., Spinella C., Grimaldi M.G.: Appl. Phys. Express 5, 35201 (2012)
- 47. Klimovich I.M., Stepanov A.L.: Lett. Mater. 13(3), 243-249 (2023)

#### Исследование электрофизических свойств композиционного материала на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и функционализированных одностенных углеродных нанотрубок на переменном токе

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

Лаборатория физики углеродных наноструктур и композитных систем

Исследованы электрофизические свойства образцов композиционного материала на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и низкой концентрации (0.0025–0,01 вес.%) функционализированных одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) на переменном токе. Установлено, что композиционный материал при низких концентрациях ОУНТ имеет активно-ёмкостной характер сопротивления и ёмкостная составляющая снижается по мере возрастания концентрации нанотрубок в композиционном материале. Установлено, что порог перколяции композиционного материала находится в диапазоне концентраций 0.005–0.007 вес.% и составляет 0.006 вес.%

#### Investigation of the electrophysical properties of a composite material based on ED-20 epoxy resin and functionalized single-walled carbon nanotubes with use of alternating current

R. R. Garipov, S. G. Lvov, S. M. Khantimerov, D. A. Konovalov, N. M. Suleimanov

Laboratory of carbon nanostructures and composite systems

The electrophysical properties of composite material samples based on ED-20 epoxy resin and low-concentration (0.0025-0.01 wt %) functionalized single-walled carbon nanotubes were studied with use of alternating current. It has been established that this composite material has an active-capacitive resistance character and as the concentration of nanotubes in the composite material increases the capacitive component decreases. It was found that the percolation threshold of the composite material is in the concentration range of 0.005–0.007 wt % and was estimated as 0.006 wt %.

#### Введение

Одной из актуальных задач современного материаловедения является синтез и разработка новых материалов с заданными физико-химическими свойствами. Среди таких материалов особое внимание привлекают электропроводящие композиционные материалы, основанные на использовании полимеров и проводящих мелкодисперсных частиц, в которых перенос носителей заряда осуществляется по перколяционному механизму. Такие материалы чаще всего представляют собой диэлектрическую среду с высоким электрическим сопротивлением, в которой распределены частицы с низким электрическим сопротивлением, по которым осуществляется перенос носителей заряда. Благодаря такому механизму проводимости появляется возможность путём изменения концентрации наполнителя в широких пределах варьировать электропроводность композиционного материала.

В зависимости от концентрации наполнителя в полимерной матрице и свойств самого наполнителя имеется два различных механизма переноса носителей заряда. В случае низкой концентрации наполнителя и его равномерного распределения проводящие частицы будут отделены друг от друга диэлектрической прослойкой (полимером) и композиционный материал можно условно представить в виде электрической схемы, состоящей из множества конденсаторов. Поэтому перенос носителей заряда между изолированными частицами возможен только за счёт надбарьерного переноса электронов через диэлектрик или туннелирование [1]. В случае же высокой концентрации частиц наполнителя в полимерной матрице появляется множество контактирующих друг с другом проводящих частиц, и диэлектрическая матрица перестаёт давать вклад в перенос носителей.

Так как в полимерных электропроводящих композиционных материалах перенос носителей заряда осуществляется только за счёт проводящих частиц

наполнителя, то на концентрационные зависимости электропроводности материала в значительной степени будут влиять как проводимость частиц наполнителя, так и их аспектное соотношение (отношение длины частицы к её диаметру). В этом плане углеродные нанотрубки (УНТ) благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам и высокому аспектному соотношению являются наиболее перспективными наполнителями в полимеры для получения электропроводящих композиционных материалов [2]. Однако УНТ в исходном виде склонны к образованию агломератов из-за высокой поверхностной энергии и не могут быть равномерно распределены в полимерной матрице. Данная проблема может быть решена за счёт функционализации нанотрубок, т.е. за счёт формирования на поверхности нанотрубок различных функциональных групп. Функционализация УНТ не только решает проблему агломерирования нанотрубок, но и улучшает их взаимодействие с полимерной матрицей [3]. В свою очередь из-за наличия функциональных групп на поверхности углеродные нанотрубки в полимерной матрице могут быть отделены диэлектриком, особенно при их низкой концентрации в полимере, что будет в значительной степени повышать контактное сопротивление между нанотрубками в перколяционном канале. Поэтому изучение электропроводящих свойств композиционных материалов с низкой концентрацией УНТ в полимерной матрице, особенно на переменном токе, где выявляется вклад диэлектрической матрицы на процессы переноса носителей заряда, является актуальной задачей для определения областей и способов их практического применения.

В настоящей работе были исследованы электрофизические свойства композиционного материала на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с отвердителем триэтилентетрамин (ТЭТА) и низкой концентрации (0.0025–0.01 вес.%) функционализированных одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) на переменном токе.

## Приготовление образцов и методика проведения исследований

Для получения композиционного материала в качестве полимерной матрицы использовалась эпоксидная смола ЭД-20 с отвердителем триэтилентетрамин (ТЭТА), в которую вводились и равномерно распределялись одностенные углеродные нанотрубки марки Tuball компании OCSiAl. Методика обработки углеродных нанотрубок и их введения в полимерную матрицу описаны в ранее опубликованной работе [4].

Измерения на переменном токе проводились на измерителе импеданса Тетрон LCR200 в конденсаторной ячейке с плоскопараллельными медными электродами с линейными размерами, дающими значение  $C_0 = 0.033\varepsilon_0 = 0.295$  пФ [5] в диапазоне частот 40 Гц – 200 кГц, диапазон частот разбивался на 41 точку. Измерения проводились в инертной атмосфере азота.

#### Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены частотные зависимости комплексного сопротивления (рис. 1а) и сдвига фазы (рис. 1б) образцов композиционного материала с концентрацией одностенных углеродных нанотрубок 0.0025–0.01 вес.%.

Видно, что при концентрациях ОУНТ 0.0025-0.005 вес.% частотная зависимость комплексного сопротивления образцов имеет ёмкостной характер и в исследуемом диапазоне частот (от 40 Гц до 200 кГц) практически не содержит постоянной составляющей, в то время как при больших концентрациях ОУНТ (0.006-0.007 вес.%) появляется вклад активного сопротивления в комплексное сопротивление. Из частотной зависимости сдвига фазы можно заметить, что по мере повышения концентрации ОУНТ фаза сдвигается в сторону уменьшения вклада ёмкостной составляющей комплексного сопротивления. При этом в диапазоне концентраций 0.005-0.007 вес.% изменение соотношения реактивной и активной составляющей комплексного сопротивления носит резкий характер. Это свидетельствует о том, что порог перколяции композиционного материала находится в данном интервале концентраций ОУНТ.

Частотное поведение импеданса системы при разных концентрациях ОУНТ было также проанализировано по-



Рис. 1. Частотные зависимости для образцов с концентрацией ОУНТ 0.0025–0.01 вес.%: а модуля импеданса |Z|; б сдвига фазы  $\theta = \operatorname{arctg}(Z''/Z')$ .



**Рис. 2.** Графики Найквиста для значений концентраций ОУНТ: а 0.0025–0.005 вес.%; б 0.006–0.0075 вес.%.

строением графиков Найквиста в осях -Z''(Z'), где Z'' мнимая часть, а Z' – действительная часть импеданса (рис. 2).

Форма графиков при данных концентрациях указывает, что для описания эквивалентной схемы системы следует воспользоваться элементом постоянной фазы (constant phase element, CPE), чья зависимость от частоты описывается как  $Z = 1/T(j\omega)^n$ , параметр T имеет размерность См·с<sup>*n*</sup>, а 0 < *n* < 1, *j* – мнимая единица. Рисунок 2а показывает экспериментальные данные в диапазоне концентраций ОУНТ 0.0025–0.006 вес.%. Линии проведены для указания на практически линейную зависимость -Z''(Z') для концентраций 0.0025, 0.003 и 0.004 вес.% и, таким образом, на постоянное значение величины фазы при этих значениях концентраций. В образце композиционного материала с концентрацией ОУНТ 0.005 вес.% начинает наблюдаться загиб в низкочастотной области и при 0.007 вес.% прослеживаться полная дуга окружности в исследуемом частотном диапазоне. Линии на графике – подгонка экспериментальных точек окружностями. Для аппроксимации использовалась программа ZVIEW 4, Impedance/Gain Phase Graphing and Analysis Software (Scribner Associates, Inc.). Такое поведение указывает, что в данном диапазоне концентраций эквивалентной схемой изучаемой системы является элемент Коула.

#### Выводы

Исследованы электрофизические свойства образцов композиционного материала на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и низкой концентрации (0.0025–0.01 вес.%) функционализированных одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) на переменном токе. Было установлено, что при низких концентрациях углеродных нанотрубок в полимерной матрице композиционный материал имеет активно-ёмкостной характер комплексного сопротивления. По мере снижения концентрации ОУНТ импеданс композиционного материала переходит в ёмкостной режим, на что указывают частотные зависимости модуля комплексного сопротивления и сдвига фазы. Было установлено, что порог перколяции исследованных образцов композиционного материала находится в диапазоне концентраций 0.005–0.007 вес.% и составляет 0.006 вес.%.

#### Литература

- 1. Shukla P., Saxena P.: Chinese J. Polym. Sci. 39, 665-691 (2021)
- 2. Bauhofer W., Kovacs J.Z.: Composites Science and Technology 69, 1486–1498 (2009)
- Smoleń P., Czujko T., Komorek Z., Grochala D., Rutkowska A., Osiewicz-Powezka M.: Materials 14, Article no.: 3325 (2021)
- Garipov R.R., Khantimerov S.M., L'vov S.G., Shustov V.A., Kurbatova N.V., Suleimanov N.M.: Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures 29, 251–257 (2021)
- Гарипов Р.Р., Львов С.Г., Коновалов Д.А., Хантемиров С.М., Сулейманов Н.М.: Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского. Ежегодник 21, 78–82 (2022)

## Некоторые акустические свойства номинально чистых и активированных кристаллов кольквириита

Е. Б. Желева, В. В. Семашко, А. С. Низамутдинов, А. А. Шавельев, О. А. Морозов, В. М. Кяшкин, А. А. Карабутов

Лаборатория функциональных материалов и технологий фотоники

Исследованы акустические свойства номинально неактивированных и активированных ионами Ce<sup>3+</sup> и Cr<sup>3+</sup> кристаллов LiCaAlF<sub>6</sub> (LiCAF) вдоль оптической оси с. Определены скорости продольных и сдвиговых ультразвуковых волн и рассчитаны механические константы образцов, а также пространственные зависимости коэффициента затухания ультразвука вдоль направления выращивания кристаллов. Предложена новая оперативная методика оценки качества кристаллов LiCAF и эффективности процедуры их термической обработки (отжига).

#### Some acoustic properties of nominally pure and activated colquiriite crystals

E. B. Zheleva, V. V. Semashko, A. S. Nizamutdinov, A. A. Shavelyev, O. A. Morozov, V. M. Kyashkin, A. A. Karabutov

Laboratory of functional materials and photonics technologies

Acoustic properties of nominally nondoped and  $Ce^{3+}$  and  $Cr^{3+}$  doped LiCaAlF<sub>6</sub> (LiCAF) crystals along the optical axis c have been investigated. The velocities of longitudinal and shear ultrasonic waves have been determined and the mechanical constants of the samples have been estimated, as well as the spatial dependences of the ultrasound attenuation coefficient along the direction of crystal growth. A new operational technique for assessing the quality of LiCAF crystals and the efficiency of their thermal treatment (annealing) procedure is proposed.

#### Введение

Кристаллы LiCaAlF<sub>6</sub> (LiCAF) благодаря своим уникальным свойствам активно применяются в качестве лазерных материалов ультрафиолетового и инфракрасного диапазонов спектра [1–3]. При этом выращивание совершенных с точки зрения оптического качества кристаллов является актуальной задачей. Данные кристаллы выращиваются как методом Чохральского [4], так и методом Бриджмена-Стокбаргера [5–7], однако при синтезе обоими методами обнаруживаются центры рассеяния оптического излучения, устраняемые путём отжига [1, 8].

Для оценки качества синтезированных кристаллов традиционно применяются поляризационные и интерферометрические методики [9], которые требуют достаточно трудоёмкой подготовки поверхностей образцов для проведения измерений. В то же время лазерно-акустические методы требуют лишь шлифовки рабочих поверхностей образцов, что существенно уменьшает длительность и стоимость процесса отбраковки кристаллов с неустраняемыми дефектами.

В настоящей работе приведены исследования акустических свойств образцов кристаллов LiCAF и предложена новая оперативная количественная методика оценки их качества, основанная на измерении коэффициента затухания ультразвуковых волн.

#### Эксперимент

В качестве объекта исследования были выбраны номинально неактивированные и активированные ионами Ce<sup>3+</sup> и Cr<sup>3+</sup> кристаллы LiCAF, соответственно, с концентрациями 1 и 3 ат.%. Кристаллы были выращены в Казанском федеральном университете методом Бриджмена-Стокбаргера в графитовых тиглях [10, 11] и имели коническую форму, расширяющуюся по мере их роста. В процессе исследования качества синтезированных кристаллов путём просвечивания образцов лазерным излучением было обнаружено, что по всему их объёму присутствуют центры анизотропного рассеяния [8]. Одновременно методами рентгеноструктурного анализа было установлено, что причиной такого рассеяния, вероятно, является наличие в образцах микроблоков размером до 10 мкм, разориентированных относительно друг друга на углы до 0.15°. Процедура отжига кристаллов устраняет данные



**Рис. 1.** Типичные зависимости интенсивности рассеяния лазерного излучения от угла поворота образца LiCaAlF<sub>6</sub>: Се<sup>3+</sup>. Зависимость красного цвета соответствует образцу до отжига, зеленого – этому же образцу, но после процедуры отжига

недостатки: в несколько раз уменьшается интенсивность рассеяния лазерного излучения (рис. 1) и улучшается однородность показателя преломления ( $\Delta n < 1.2 \cdot 10^{-5}$ ) [12]. Методами абсорбционной спектроскопии были также изучены зависимости концентраций ионов Ce<sup>3+</sup> и Cr<sup>3+</sup> вдоль направления роста кристаллов LiCAF.

Образцы кристаллов до и после процедуры отжига были исследованы с помощью лазерно-ультразвукового дефектоскопа УДЛ-2М. На рис. 2 представлена схема прибора, поясняющая принцип его работы [13]. Особенностью прибора является использование в дефектоскопических целях термооптического возбуждении широкополосных (0.1-15 МГц) ультразвуковых импульсов продольных акустических волн длительностью 50-70 нс в специальном оптико-акустическом преобразователе (ОАГ). Возбуждение ультразвука осуществляется импульсами излучения лазера с модуляцией добротности на кристалле Nd:YAG. Частота следования импульсов - 1 кГц. Обнаружение и локализация дефектов (неоднородностей) внутри образцов осуществляется времяпролётным методом с использованием принципа эхолокации. Ультразвуковой импульс, распространяясь внутрь объекта исследования, отражается от его неоднородностей или от границы раз-



Рис. 2. Схема прибора УДЛ-2М, поясняющая принцип его работы [13].

дела сред, детектируется широкополосным акустическим приёмником (пьезодетектором) и регистрируются на цифровом осциллографе, встроенном в прибор. Скорость распространения ультразвуковых колебаний рассчитывается по известной толщине образца и разности времён прихода на приёмник сигнала отражённого ультразвукового импульса от лицевой поверхности и сигнала, отражённого от донной поверхности образца. Точность измерения скорости звука составляет ~1% [13].

Измерения скоростей звука проводились в различных областях образца, координата которых отсчитывалась от "носика" кристаллической були, соответствующего началу кристаллизации. Шаг изменения координаты определялся шириной генерируемого ультразвукового пучка и составлял 4 мм.

На рис. 3 приведёны типичный А-скан вдоль оптической оси c образца кристаллов и необходимые пояснения. Скорости продольных  $c_L$  и поперечных  $c_S$  скоростей вычислялись по следующим формулам (1) [14]:

$$c_{\rm L} = \frac{2H}{T_3 - T_2},$$

$$c_{\rm S} = \frac{H}{T_4 - T_2 - (T_4 - T_2)/2},$$
(1)

где H – толщина образца,  $T_2$  – время прихода на пьезоприёмник ультразвукового импульса, соответствующего отражению от границы ОАГ – образец,  $T_3$  – время прихода импульса продольной ультразвуковой волны, соответствующей отражению от донной поверхности образца,  $T_4$  – время прихода импульса, соответствующего сдвиговой (поперечной) ультразвуковой волне, сформировавшейся при отражении продольной звуковой волны от донной поверхности. Остальные импульсы на А-скане соответствуют многократным отражениям продольных и сдвиговых волн от лицевой и донной поверхностей образца, и по изменении их амплитуды можно судить о коэффициенте затухания этих волн.



Рис. 3. Типичный А-скан образца LiCAF.

**Таблица 1.** Механические константы кристаллов LiCAF до и после отжига, активированных ионами Ce<sup>3+</sup> и Cr<sup>3+</sup> ( $c_L$  и  $c_S$  – скорости продольной и сдвиговой ультразвуковой волны, E – модуль упругости, K – модуль всестороннего сжатия, G – модуль сдвига,  $\nu$  – коэффициент Пуассона)

Образец	<i>с</i> <sub>L</sub> (м/с)	<i>c</i> <sub>s</sub> (м/с)	<i>Е</i> (ГПа)	<i>К</i> (ГПа)	<i>G</i> (ГПа)	v
LiCAF (до отжига)	6146±8	1706±8	25.4±0.2	101.3±0.3	8.7±0.1	0.46
LiCAF (отож.)	6150±12	1702±14	25.3±0.4	101.5±0.3	8.7±0.1	0.46
Ce: LiCAF (отож.)	6052±20	1705±6	25.3±0.2	$97.9 \pm 0.78.7 \pm 0.1$	0.46	
Cr: LiCAF (отож.)	6153±11	1765±4	27.1±0.2	$100.7 \pm 0.4$	9.3±0.1	0.46

На основе экспериментально определённых скоростей продольной и сдвиговой волн были рассчитаны механические константы по формулам (2) [14]:

$$E = \rho c_{\rm S}^2 \left( \frac{3c_{\rm L}^2 - 4c_{\rm S}^2}{c_{\rm L}^2 - c_{\rm S}^2} \right),$$

$$G = \rho c_{\rm S}^2,$$

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)},$$

$$\nu = \frac{c_{\rm L}^2 - 2c_{\rm S}^2}{2(c_{\rm L}^2 - c_{\rm S}^2)},$$
(2)

где E – модуль упругости,  $\rho$  – плотность среды, G – модуль сдвига, K – модуль всестороннего сжатия, v – коэффициент Пуассона.

Формулы, приведённые выше, формально позволяют рассчитывать механические константы в приближении изотропной однородной среды, однако, поскольку все измерения осуществлялись вдоль оптической оси *c*, они также справедливы. Естественно, что при другой ориентации кристалла механические константы будут отличаться от приведённых. Результаты эксперимента и расчёты механических констант представлены в табл. 1. Анализ экспериментальных данных показывает, что скорости ультразвуковых волн в кристаллах LiCAF варьируются в пределах точности прибора УДЛ-2М, что не позволяет сделать вывод о том, зависят ли они от наличия в образцах активаторных ионов.

Также были проведены исследования характеристик затухания ультразвука в различных областях кристаллов. Коэффициент затухания определялся по интенсивности многократно отражённых импульсов донных сигналов [14, 15]. Потери энергии ультразвуковых волн на отражения от поверхностей образцов рассчитывали согласно рекомендациям работы [14]. Результаты измерений показывают сильную зависимость коэффициента затухания ультразвука от того, был ли образец отожжён или активирован. Для отожжённых образцов коэффициент затухания составил 0.45 см<sup>-1</sup>, что более чем в 1.5 раза меньше, чем для неотожжённых (рис. 4).

Обнаружено, что коэффициент затухания ультразвука номинально неактивированных кристаллов не демонстрирует явную тенденцию изменения по мере роста кристаллов (с увеличением расстояния от начала кристаллизации) (рис. 5).



Рис. 4. Затухание многократно отражённых донных сигналов ультразвуковых импульсов в неотожжённых (a) и отожжённых (б) образцах LiCAF, измеренные в различных областях кристаллов. Координаты исследованных областей приведены на вставках к рисункам.



Рис. 5. Зависимости коэффициентов затухания продольных ультразвуковых волн в отожжённых (а) и неотожжённых (б) кристаллах LiCAF от координаты исследуемой области, измеряемой от начала кристаллизации.

В случае же активированных кристаллов коэффициент затухания линейно уменьшается вдоль кристалла (рис. 6). С точки зрения активации кристаллов LiCAF ионы  $Ce^{3+}$  являются неизоморфной примесью, когда как ионы  $Cr^{3+}$  – изоморфной, что ясно следует из зависимостей концентрации этих ионов по длине образцов. Таким образом, как следует из рис. 6, коэффициент затухания ультразвука не зависит от природы используемых активаторных ионов ( $Ce^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ ), а сама активация этими ионами, вероятно, не оказывает значительного влияния на формирование рассеивающих или поглощающих ультразвук центров и микроблочную структуру образцов кристаллов LiCAF.

Тем не менее лазерно-ультразвуковой метод позволяет оперативно характеризовать качество синтезированных кристаллов LiCAF, определять необходимость их дополнительной температурной обработки (отжига), оценивать её эффективность, выявлять области с неустраняемыми дефектами и отбраковывать кристаллы.



Рис. 6. Зависимости коэффициентов затухания продольных ультразвуковых волн и концентраций ионов Ce<sup>3+</sup> (**a**) и Cr<sup>3+</sup> (**б**) в кристаллах LiCAF от координаты исследуемой области, измеряемой от начала кристаллизации. Экспериментальные зависимости чёрного цвета соответствует зависимости коэффициента затухания, а серого – концентрации примесных ионов.

#### Выводы

В ходе работы были определены акустические характеристики неактивированных и активированных ионами  $Ce^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  кристаллов LiCAF вдоль оптической оси *с* в области частот 0.1–15 МГц: скорости продольных и сдвиговых ультразвуковых волн, механические константы и пространственно-зависимые характеристики затухания ультразвука. Показано, что в пределах точности экспериментов вышеупомянутые параметры остаются одинаковыми для всех исследуемых образцов, тогда как коэффициент затухания неотожжённых боразцов, тогда как коэффициент затухания ионами  $Ce^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  не оказывает существенного влияния на формирование рассеивающих или поглощающих ультразвук центров и микроблочную структуру образцов кристаллов LiCAF. Лазерно-ультразвуковой метод позволяет оперативно характеризовать качество синтезированных кристаллов LiCAF, определять необходимость их дополнительной температурной обработки (отжига), оценивать её эффективность, выявлять области с неустраняемыми дефектами и отбраковывать кристаллы ненадлежащего качества на этапе их шлифовки.

Исследование акустических характеристик кристаллов LiCAF было проведено в рамках государственного задания ФИЦ Казанский научный центр РАН.

#### Литература

- Dubinskii M.A., Semashko V.V., Naumov A.K., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L.: Journal of Modern Optics 40, no 1, 1–5 (1993)
- Payne S.A., Chase L.L., Newkirk H.W., Smith L.K., Krupke W.F.: Journal of quantum electronics 24, 2243–2252 (1988)
- 3. Semashko V.V.: Phys. Solid State 47, no 8, 1507-1511, (2005)
- 4 Klimm D., Lacayo G., Reiche P.: J. Cryst. Growth **210**, no 4, 683–693 (2000)
- 5. Багдасаров Х.С.: Высокотемпературная кристаллизация из расплава, с. 160. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004.
- Файзрахманова И.С.: Влияние магнитных полей на течения и тепломассоперенос при выращивании кристаллов из расплава. Канд. дис., с. 198. Пермь 2008.

- 7. Wellmann B., Spence D.J., Coutts D.W.: Optics Letters **39**, no 5, 1306–1309 (2014)
- De Yoreo J.J., Atherton L.J., Roberts D.H.: J. Cryst. Growth 113, no 3–4, 691–697 (1991)
- 9 Сюй А.В., Киле Е.О., Прокопив Н.Н., Сидоров Н.В., Палатников М.Н.: Исследование однородности кристаллов ниобата лития интерференционно-поляризационным методом. VI международная конференция по фотонике и информационной оптике: сборник научных трудов, 01–03 февраля 2017 года. Москва: Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ". С. 306–307.
- Shavelev A.A., Shakirov A.A., Lukinova E.V., Aglyamov R.D., Naumov A.K., Semashko V.V., Nizamutdinov A.S., Palianov P.A., Panchenko Y.N., Bobrovnikov S.M.: The International Society for Optical Engineering **11322**, 113221L (2019)
- Shavelev A.A., Nizamutdinov A.S., Marisov M.A., Farukshin I.I., Morozov O.A., Rakhimov N.F., Lukinova E.V., Korableva S.L., Semashko V.V.: J. Cryst. Growth 485, 73–77 (2018)
- Shakirov A.A., Shavelev A.A., Nizamutdinov A.S., Aglyamov R.D., Naumov A.K., Marisov M.A., Morozov O.A., Semashko V.V.: Interferometry and spectroscopy of Cr<sup>3+</sup>: LiCaAlF<sub>6</sub> crystals for tunable wavelength laser sources: International Conference Laser Optics (ICLO), 20–24 June 2022. Saint Petersburg, Russian Federation. P. 1.
- Лазерно-ультразвуковой дефектоскоп УДЛ-2М. Паспорт и руководство по эксплуатации. М.: ООО Кинетик.
- Хекл М., Мюллер Х.А.: Справочник по технической акустике, с. 440. Ленинград: Изд-во Судостроение, 1980.
- Желева Е.Б., Семашко В.В., Шавельев А.А., Морозов О.А., Кяшкин В.М., Карабутов А.А., Бродниковский Ю.П.: Дефектоскопия № 8, 71–73 (2023)

#### ABSTRACTS

## Magneto-electric excitation of resonance transitions between electron-nuclear spin levels of impurity Er-167 ion in yttrium orthosilicate $(Y_2SiO_5)$

V. F. Tarasov, N. K. Solovarov, A. A. Sukhanov, Yu. D. Zavartsev

The anomalous shape of resonance lines can be detected for high-spin paramagnetic centers in continuous-wave EPR spectroscopy on EPR spectrometers with a dielectric resonance. The anomaly lies in the observation of an absorption line when detecting the first derivative of absorption. We associate the appearance of the anomalous lines with the simultaneous excitation of magnetic dipole and electric quadrupole transitions in the high-spin system. The article presents features of the spectroscopic manifestation of this effect in EPR spectroscopy of impurity erbium ions in yttrium orthosilicate  $Y_2SiO_5$  and the nature of the interactions leading to the appearance of lines with the anomalous shape is discussed.

PAGE 18

## Dependence of the phase relaxation time of $Sc_2@C_{80}(CH_2Ph)$ on the projection of the total spin moment of scandium nuclei

R. B. Zaripov, Yu. E. Kandrashkin

Spin decoherence of the scandium dimer in  $Sc_2@C_{80}(CH_2Ph)$  was studied at low temperatures (20 – 120 K) by electron spin echo spectroscopy. It is established that the phase relaxation rate varies in a wide range depending on the total spin state of scandium nuclei. In particular, for the total spin j = 5, the phase relaxation time at a temperature of 120 K changes in two times depending on its projection. These results are explained by rotational diffusion of the endohedral fragment inside the fullerene cage. Within the rotational diffusion model, an estimate of the characteristic time is given, which is on the order of a microsecond at 100 K and increases in measurements at lower temperatures.

PAGE 23

#### Inducing the magnetoelastic effect in planar microparticles deposited on single-crystal substrates

N. I. Nurgazizov, D. A. Bizyaev, A. A. Bukharaev, A. P. Chuklanov

This study investigates the possibility of using single crystals as a substrate for controlling the magnetic properties of micro-particles through the thermoinduced magnetoelastic effect. The magnetoelastic effect is induced in micro-particles due to the difference in thermal expansion coefficients of the substrate along different crystallographic axes. It is shown that even a small change in sample temperature can lead to the creation of uniaxial mechanical stress of sufficient magnitude and significant changes in the magnetic properties of micro-particles.

PAGE 26

#### New copper dimer center in the BaF<sub>2</sub>:Cu

R. B. Zaripov, V. A. Ulanov

New dimer center  $[Cu^{3+}-Cu^{2+}]$  (C<sub>2\*</sub>) with antiferromagnetic coupling between the copper ions have been discovered in barium fluoride crystals with impurity copper ions by electron paramagnetic resonance. It is shown that  ${}^{63}Cu^{3+}$  and  ${}^{63}Cu^{2+}$  ions replaced neighboring Ba<sup>2+</sup> cations in the lattice, forming a dimer with a bond axis parallel to one of the crystallographic axes (110). The parameters of the electronic Zeeman interaction, part of the parameters of the hyperfine interaction of copper ions, as well as part of the parameters of the ligand hyperfine interaction with two equivalent fluorine nuclei are determined.

PAGE 32

## Magnetic field gradient pulses as a coherence control tool for quantum memory implementation

R. B. Zaripov, I. T. Khairutdinov

An algorithm for constructing sequences of gradient magnetic field pulses has been developed and implemented. This algorithm makes it possible to implement quantum memory in a liquid tetracyanoethylene solution with a sufficiently long decoherence time ( $\sim 2 \mu s$ ). It must be longer than the time it takes to transmit information over the channel. A time on the order of several microseconds is sufficient for storing information on stationary qubits.

PAGE 35

#### Similarities and differences in the effect of dipole-dipole and exchange interactions on the shape of the EPR spectrum of dilute solutions of paramagnetic particles K. M. Salikhov

According to the new paradigm of spin exchange in dilute solutions of paramagnetic particles, the contributions of exchange and dipole-dipole (DD) interactions to paramagnetic relaxation do not just add up. For example, DD at high concentrations of spins can cause the collapse of an inhomogeneously broadened spectrum into a homogeneous Lorentz line, similar to spin exchange. But unlike spin exchange, in the case of DD after collapse, the spectrum shows not a narrowing, but an even greater concentration broadening. In this work, it is shown that taking into account the contribution of DD to the transfer of spin coherence between particles makes it possible to more accurately determine the rate of spin exchange and, as a result, the rate of bimolecular collisions of molecules from the analysis of the shape of EPR spectra

PAGE 40

#### EPR study of the content of nitric oxide and copper in the frontal lobes and hippocampus of rats after modeling an ischemic stroke of the brain

V. V. Andrianov, L. V. Bazan, Kh. L. Gainutdinov

A comparative experimental analysis of the intensity of nitric oxide (NO) production and copper content in the frontal lobes of the brain and hippocampus of male Wistar rats after modeling of brain ischemia was carried out. Ischemia was simulated by ligation of the carotid arteries, followed by taking 3 ml of blood from the common carotid artery. Signals from triple complexes  $(DETC)_2$ -Fe<sup>2+</sup>-NO and Cu(DETC)<sub>2</sub> were recorded. Based on direct measurements by EPR spectroscopy, it was shown that a day after ischemia modeling, NO production in the hippocampus decreases by an average of 30% and there is a tendency to decrease NO in the frontal lobes. The copper content decreased by an average of 3 times in the frontal lobes a day after modeling ischemia, and by an average of 20% in the hippocampus. Thus, brain hypoxia is accompanied not only by a decrease in NO production, but also by signs of weakening of the antioxidant system in the hippocampus and frontal lobes, which further worsens the functional state of the homeostasis system.

PAGE 47

#### Antisite defects and trigonal center of holmium in Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ho<sup>3+</sup> crystal

G. S. Shakurov, N. M. Lyadov, G. R. Asatryan, A. G. Petrosyan, K. L. Hovhannesyan

EPR spectra of impurity Ho<sup>3+</sup> ions were recorded in single crystal of yttrium aluminum garnet in the frequency range of 114–410 GHz, at the temperature of 4.2 K. In addition to centers caused by unusual substitutions of  $Y^{3+}$  for  $Al^{3+}$  ions, a trigonal center was found, which indicates the substitution of Ho<sup>3+</sup> ions for  $Al^{3+}$  ions in octahedral positions with the local symmetry  $C_{3i}$ . The g-factors, hyperfine structure constants and energy intervals between the ground and the first excited sublevel of the ground  ${}^{5}I_{8}$  multiplet are determined. A comparative analysis of the formation of satellite centers for crystal grown under different conditions is made.

PAGE 51

#### Thermoelectric properties of Ba<sub>x</sub>Sr<sub>2-x</sub>FeCoO<sub>6</sub> ceramics

D. V. Mamedov, I. I. Fazlizhanov, A. S. Makarchenko, R. M. Eremina

Magnetic resonance spectra of  $Ba_xSr_{2-x}FeCoO_6$  ceramics (x = 0, 0.1, 0.3, 0.5) were measured in a wide temperature range above 300 K. A change in the lineshape of the magnetic resonance spectrum is observed at temperatures above 466, 519 and 472 K ( $T_c$  ordering) for samples with x = 0.1, 0.3 and 0.5, respectively. An intense ESR line appears which is due to the presence of cobalt and iron ions bounded by a strong exchange interaction. Temperature dependences of Seebeck coefficient and specific conductivity were measured for all samples studied. The activation energy of the small polaron responsible for jump conductivity was determined from the temperature dependence of the specific conductivity.

PAGE 55

#### **Pulse train generation using frequency filtering of phase-modulated CW laser radiation** R. N. Shakhmuratov

A method for generating short pulses of symmetrical shape with a high repetition rate is proposed. The method is based on a rapid phase change of the continuous laser radiation by  $2\pi$ , which is repeated at those moments in time when it is necessary to create pulses. They arise after filtering phasemodulated radiation through a narrow-band frequency filter, which removes the central frequency component of the field. Two complementary explanations for the effect are given. The first is based on the effect of interference of incident radiation with radiation coherently scattered by resonant particles of the frequency filter in forward direction. The second one uses the interference of the spectral components of the field remaining after removing the central component of the field spectrum. The advantage of the proposed pulse generation method is the simple control of time intervals between them, which allows encoding information in a sequence of generated pulses. Казанский физико-технический институт. Ежегодник. Том 23, 2024 | 127

## Manifestation of memory and butterfly in the photon echo on erbium ions in $LuLiF_4$ and $YLiF_4$

A. M. Shegeda, S. L. Korableva, O. A. Morozov, V. N. Lisin, N. K. Solovarov, V. F. Tarasov

The memory effect in the form of hysteresis has been detected in the measured dependence of the intensity of the photon echo in  $YLiF_4$  and  $LuLiF_4$  samples with  $Er^{3+}$  impurity ions on the orientation, strength, and direction of the magnetic field variation. The prehistory of the location of a sample in the magnetic field with a certain direction and strength is written and stored for no less than 6 h at a temperature of 2 K. The effect crucially depends on the orientation of the sample with respect to the external magnetic field.

PAGE 62

#### Synthesis and characterization of luminescent probes for biological applications

#### E. A. Kokurina, E. O. Mitushkin, A. V. Leontyev, D. K. Zarkov, A. G. Shmelev, M. N. Lyadov, V. G. Nikiforov

The paper presents the results of the synthesis of NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er phosphors in the form of long rods with an average size of 70 nm  $\times$  1.3 µm and hydrophilization of their surface with L-cysteine molecules. The studies have convincingly shown that the phosphors have upconversion properties, i.e., are capable of converting photons of near-IR radiation into photons of the visible spectrum (emission of Er<sup>3+</sup> ions). Being well dispersed in aqueous solutions, the phosphors maintain their luminescent qualities. Combination of these features allows us to conclude that modified NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er phosphors are ready-made upconversion bioprobes for a wide range of biological applications.

PAGE 67

## Luminescent properties of new chromophores with a tricyanofuran electron-withdrawing fragment with high optical nonlinearity

D. N. Petrov, A. G. Shmelev, L. N. Islamova, A. A. Kalinin, M. Yu. Balakina, V. G. Nikiforov

The work carried out a study of the luminescence of new chromophores, and also assessed the nonlinear optical coefficient  $d_{33}$  of composite materials with embedded chromophores based on polymers (thin films) transparent in the visible range. These chromophores belong to the D- $\pi$ -A type chromophores, where carbazole or aniline acts as a donor fragment, vinylquinoxalinylvinyl or vinylene acts as a  $\pi$ -spacer, and tricyanofuran acts as an acceptor fragment. Luminescent properties are mainly associated with the presence of tricianofuran. It is shown that in some cases luminescence leads to underestimation of the nonlinear optical coefficient  $d_{33}$  due to both resonant absorption of the second harmonic of laser radiation and as a result of two-photon absorption.

PAGE 71

## Impact of the environment on the luminescent properties of CdSe/ZnS and CdSe/CdS/ZnS quantum dots

V. A. Fedorova, A. V. Leontyev, D. K. Zarkov, A. G. Shmelev, R. R. Shamilov, Yu. G. Galyametdinov, V. G. Nikiforov

We have synthesized CdSe/ZnS and CdSe/CdS/ZnS quantum dots (QDs) ("core/shell" and "core/shell/shell", respectively) and studied their photostability under various local environmental conditions. Long-term continuous laser radiation at a wavelength of 405 nm resulted in a significant decrease in the luminescence intensity of QDs in air, QDs placed between two glass substrates, QDs dispersed in a polyvinyl acetate film, and QDs coated with L-cysteine molecules. The main factor of photodegradation is contact with atmospheric oxygen. Experiments have shown that in a nitrogen (oxygen-free) atmosphere, prolonged laser irradiation leads to the opposite effect – an increase in luminescence intensity.

PAGE 76

#### Expanding the operational temperature window of a superconducting spin valve

A. A. Kamashev, N. N. Garif'yanov, A. A. Validov, V. E. Kataev, I. A. Garifullin

To increase the efficiency of the superconducting spin valve (SSV), special attention should be paid to the choice of ferromagnetic materials for the F1/F2/S SSV multilayer. Here, we report the preparation and the superconducting properties of the SSV heterostructures where Pb is used as the superconducting S layer. In the magnetic part of the structure, we use the same starting material, the Heusler alloy  $Co_2Cr_{1-x}Fe_xAl_y$ , for both F1 and F2 layers. We utilize the tunability of the magnetic properties of this alloy, which, depending on the deposition conditions, forms either an almost fully spin-polarized half-metallic F1 layer or a weakly ferromagnetic F2 layer. We demonstrate that the combination of the distinct properties of these two layers boosts the generation of the long-range triplet component of the superconducting condensate in the fabricated SSV structures and yields superior values of the triplet spin-valve effect of more than 1 K and of the operational temperature window of the SSV up to 0.6 K.

#### Features of Bi<sub>1.1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Sb<sub>0.9</sub>Te<sub>2</sub>S topological insulator magnetoresistance

T. N. Enderova, V. O. Sakhin, Yu. I. Talanov

The effect of the external magnetic field on the properties of three-dimensional topological insulators  $Bi_{1,1-x}Sn_xSb_{0,9}Te_2S$  (x = 0.02 and 0.04) is studied using transport methods. The crystals were studied using standard four-probe DC resistance measurements under magnetic field. At low fields (lower than 600 Oe) the main contribution to magnetoresistance arises from the weak antilocalization effect due to quantum interference of looped dispersion paths. Experimental data are fitted using a mathematical model which makes it possible to estimate the phase coherence length  $l_{\varphi}$  and its temperature dependence. The temperature dependence of resistance under the external magnetic fields higher than 1 kOe indicates the appearance of the activation gap in the energy spectrum of surface carriers in  $Bi_{1,1-x}Sn_xSb_{0,9}Te_2S$  (x = 0.02 and 0.04). The activation gap on the order of 2 meV for  $Bi_{1.06}Sn_{0.9}Sb_{0.9}Te_2S$  and 60  $\mu$ eV for  $Bi_{1.08}Sn_{0.9}Sb_{0.9}Te_2S$  at H = 5 kOe and its dependence on the tin concentration and the applied magnetic field have been determined from the temperature and field dependence of the resistance R(T, H).

## Sorption-oxidation mechanism for the removal of arsenic (III) using Cu-doped ZnO in an alkaline medium

T. P. Gavrilova, A. R. Yagfarova, I. V. Yatsyk, O. I. Gyrdasova

Based on electron paramagnetic resonance spectra measurements of ZnO and  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$  samples before and after sorption in  $As^{3+}/As^{5+}$  solutions, it was confirmed that the following schematic reaction  $As^{3+} + V_0^+/Cu^{2+} \rightarrow As^{5+}V_0^0/Cu^+$  occurs on the surface of the  $Zn_{0.95}Cu_{0.05}O$  sample, which explains the photosorption features of the studied sample.

PAGE 92

#### Preparation of thin films of silicon on glass by magnetron sputtering

A. L. Stepanov, A. M. Rogov, D. A. Konovalov

Using reactive magnetron deposition in an Ar atmosphere, thin amorphous Si films without  $H_2$  were fabricated on soda-lime silicate glass substrates at various substrate temperatures and bias potentials. The surface morphology of the deposited films and their transverse structure were studied using scanning electron and atomic force microscopy. Depending on the deposition conditions, the appearance of either spherical craters with a diameter of up to several hundred nanometers or nanoneedles towering above the surface was observed on the film surfaces. The degree of Si films transparency in the visible spectral range was experimentally estimated. The results show prospects for the application of magnetron deposition technology to obtain thin Si films and their use in semiconductor photonics as optically transparent materials.

**PAGE 97** 

## Formation of nanoporous Ge layers with various morphologies during implantation of c-Ge by Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup> and Bi<sup>+</sup> ions with energies of 10–40 keV

#### T. P. Gavrilova, V. F. Valeev, V. I. Nuzhdin, A. M. Rogov, D. A. Konovalov, S. M. Khantimerov, A. L. Stepanov

The formation of thin surface amorphous nanoporous Ge layers with various morphologies during high-dose ion implantation of smooth monocrystalline c-Ge substrates with energy range of 10–40 keV was studied. Implantation was carried out with metal ions of various masses at the same current density of 5  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> and doses of 1.0·10<sup>17</sup> (<sup>63</sup>Cu<sup>+</sup>) and 5.0·10<sup>16</sup> (<sup>108</sup>Ag<sup>+</sup>, <sup>209</sup>Bi<sup>+</sup>) ions/cm<sup>2</sup>. High-resolution scanning electron microscopy was used to analyse the surface morphology of nanoporous layers. It was shown that at low irradiation energies of 10–15 keV for relatively light <sup>63</sup>Cu<sup>+</sup> and <sup>108</sup>Ag<sup>+</sup> ions, misoriented thin needle-shaped nanoformations are formed on the Ge surface. In the case of <sup>209</sup>Bi<sup>+</sup>, a nanoporous layer is formed consisting of densely packed intertwined nanowires. At high energies of 30–40 keV, the morphology of nanoporous Ge, with increasing mass of the introduced ion, changes their shape successively from a three-dimensional network structure to a spongy structure, consisting of individual spatially separated thin intertwined nanowires.

PAGE 103

## Investigation of the electrophysical properties of a composite material based on ED-20 epoxy resin and functionalized single-walled carbon nanotubes with use of alternating current

R. R. Garipov, S. G. Lvov, S. M. Khantimerov, D. A. Konovalov, N. M. Suleimanov

The electrophysical properties of composite material samples based on ED-20 epoxy resin and low-concentration (0.0025-0.01 wt %) functionalized single-walled carbon nanotubes were studied with use of alternating current. It has been established that this composite material has an active-capacitive resistance character and as the concentration of nanotubes in the composite material increases the capacitive component decreases. It was found that the percolation threshold of the composite material is in the concentration range of 0.005-0.007 wt % and was estimated as 0.006 wt %.

#### Some acoustic properties of nominally pure and activated colquiriite crystals

E. B. Zheleva, V. V. Semashko, A. S. Nizamutdinov, A. A. Shavelyev, O. A. Morozov, V. M. Kyashkin, A. A. Karabutov

Acoustic properties of nominally nondoped and  $Ce^{3+}$  and  $Cr^{3+}$  doped LiCaAlF<sub>6</sub> (LiCAF) crystals along the optical axis c have been investigated. The velocities of longitudinal and shear ultrasonic waves have been determined and the mechanical constants of the samples have been estimated, as well as the spatial dependences of the ultrasound attenuation coefficient along the direction of crystal growth. A new operational technique for assessing the quality of LiCAF crystals and the efficiency of their thermal treatment (annealing) procedure is proposed.

PAGE 113

# аспиранты и молодые учёные

#### Аспирантура

- В 2023 году аспирантуру окончил 1 человек:
  - Ликеров Родион Фаридович (направленность подготовки Физика магнитных явлений, руководитель Ерёмина Р.М. д.ф.-м.н.)

в аспирантуру поступили 4 человека:

- Кучаев Евгений Сергеевич (направленность подготовки – Физика конденсированного состояния, руководитель – Усачёв К.С., д.ф.-м.н.)
- Арсланов Алмаз Ильшатович (направленность подготовки – Физика магнитных явлений, руководитель – Гайнутдинов Х.Л., д.ф.-м.н.)
- Попов Даниил Владимирович (направленность подготовки – Физика магнитных явлений, руководитель – Ерёмина Р.М., д.ф.-м.н.)
- Гатауллина Рамиля Мансуровна (направленность подготовки – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, руководитель – Никифоров В.Г., к.ф.-м.н.)

#### Премии и награждения

- Акатьев Дмитрий Олегович, научный сотрудник лаборатории квантовой оптики и информационных технологий, стал лауреатом стипендии КФТИ им.
   Б. М. Козырева среди молодых учёных 2023 года.
- Эндерова Татьяна Николаевна, инженер-исследователь лаборатории проблем сверхпроводимости и спинтроники, стала лауреатом стипендии КФТИ им. Н. С. Гарифьянова среди аспирантов 2023 года.

Победители конкурса "Лучиий молодой учёный/аспирант ФИЦ КазНЦ РАН 2023"

В номинации "Лучший молодой аспирант в области физических, технических и математических наук":

- Бегишев Евгений Михайлович "Исследование структурных, магнитных и мемристивных свойств диоксида титана (TiO<sub>2</sub>), содержащего имплантированную примесь кобальта" – II место
- Попов Даниил Владимирович "Особенности магнитных свойств двойных перовскитов и людвигитов" – Ш место

В номинации "Лучший молодой учёный в области физических, технических и математических наук":

 Морозова Анна Сергеевна "Вода как главный фактор образования микро- и наноструктур в тонких органических плёнках" – II место

#### Михаил Леонидович Фалин. К 80-летию со дня рождения

8 января 2023 года исполнилось 80 лет ведущему научному сотруднику лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков Михаилу Леонидовичу Фалину.

Научные достижения М. Л. Фалина подробно представлены в сборнике Ежегодник-2013.

Поздравляем Михаила Леонидовича с важным юбилеем, желаем доброго здоровья, благодарим за высокий профессионализм и преданность своему делу.

Юбиляр любезно согласился ответить на вопросы нашего интервью:



– Научная работа появилась в моей жизни, потому что в 1960 году я поступил в Казанский государственный университет (КГУ). К моменту получения аттестата зрелости я окончил также и музыкальную школу, и передо мной открывался для будущего двойственный путь дальнейшего движения: или войти в мир прекрасного, выбрав музыку, или нырнуть в новый мир естественных наук, поскольку в общеобразовательной школе я увлекался точными науками (математикой, физикой) и историей. Так как в Казани у меня были родственники (школу я окончил в Белоруссии), я решил поступать на физмат КГУ. В том же году физмат был разделён на два факультета: математический и физический. Я выбрал физический факультет, что и определило мою судьбу.

#### – Кто увлёк Вас исследованиями в области магнитного резонанса и как это произошло?

– На старших курсах учёбы в КГУ я пошёл специализироваться на вновь образованную кафедру магнитной радиоспектроскопии. Работал на кафедре в качестве лаборанта. По окончании КГУ был оставлен в аспирантуре на кафедре, и моим руководителем был заведующий этой кафедрой Максут Мухамедзянович Зарипов. После



Михаил Леонидович Фалин

годичного пребывания в рядах Советской армии (в то время призывали служить всех мужчин из-за страшных демографических последствий Великой Отечественной войны) встал вопрос о теме научной работы на кафедре, которая должна была завершиться защитой диссертации. Честно говоря, я толком и не знал, что это такое - научная работа. Максут Мухамедзянович предложил мне и другому аспиранту на выбор две темы. Чтобы принять, как нам казалось, честное и объективное решение, не зависящее от привходящих обстоятельств, мы решили разыграть этот выбор следующим образом. Листочки с названиями тем были упакованы в два непрозрачных тюбика и помещены в шляпу одного пижона. Затем была определена многоступенчатая процедура определения очерёдности доступа к шляпе, чтобы исключить в дальнейшем всякие "случайности" и упрёки в "жульничестве". Сие действо происходило в кругу друзей и коллег в лаборатории, которые наблюдали это весёлое мероприятие. В конце концов, право первого доступа досталось мне, и я с большими метаниями между тюбиками вытащил билет с названием ДЭЯР. Потом, естественно, был банкет и прочее, прочее...

Я выиграл тему, связанную с новой по тем временам веткой магнитного резонанса – двойной электронно-ядерный резонанс (ДЭЯР, синтез ЭПР и ЯМР). Руководителем темы был Юрий Ехилевич Польский, а в группе нас



было ещё двое: инженер Юрий Митрофанов и я. Область новая, совершено неизученная (в СССР не было ДЭЯР). Приходилось всем нам делать всё самим (учиться не у кого): создавать экспериментальную технику, методологию эксперимента, теорию расчёта спектров ДЭЯР. Интерес к работе был запредельный, а энтузиазм просто зашкаливал. В результате через пару лет наблюдали ДЭЯР и провели научное исследование, а также опубликовали первую научную работу по исследованию диэлектрического активированного кристалла методом ДЭЯР.

Как оказалось, я выбрал счастливый билет. Более того, я имел счастье познакомиться с Джорджем Фейером, человеком, открывшим ДЭЯР, который в сентябре 1996 года приехал в Казань для получения международной премии им. Е. К. Завойского. Для меня это был незабываемый момент (см. фото). Особенно поразила его простота и человечность.

## – Каким из Ваших научных результатов Вы гордитесь больше всего и в чем его суть?

– Нами впервые были исследованы суперсверхтонкие взаимодействия (ССТВ) следующих центров: 3d-ионов при отсутствии s- и σ-связей, редкоземельных ионов, локализованных в шестикратной координации, редкоземельных ионов в состоянии Г8, и некрамерсовых редкоземельных ионов. Впервые было проведено оптическое детектирование ДЭЯР редкоземельных ионов по эффекту Фарадея. Впервые в России мы осуществили тройной электронно-ядерный резонанс.

Самыми запоминающимися были первые эксперименты ДЭЯР по некрамерсовому редкоземельному иону. В чем его особенность: скорость спин-решёточной релаксации (СРР) при низких температурах, которые для редкоземельных ионов (кроме Eu и Gd) имеют 4–100 К,

Джордж Фейер и Михаил Фалин. Казань, 1996 год.

составляет 10–100 мс, что позволяет проводить эксперименты по ДЭЯР при 100 кГц модуляции постоянного магнитного поля (Н). При наличии некрамерсового редкоземельных ионов эта скорость 5–10 мкс. Как замедлить скорость СРР? Разница три порядка!!! Что делать, как найти подходящий образец?! И здесь помог Тенгиз Иванович Санадзе из Тбилисского университета. Узнав про нашу

идею, он предложил в качестве образца использовать кристалл флюорита CaF<sub>2</sub> с Tb<sup>3+</sup>(4f<sup>8</sup>), который для него вырастили в лаборатории Петра Петровича Феофилова (Ленинград). В этом уникальном образце (в кристаллическом поле тетрагональной симметрии основной терм <sup>7</sup>F<sub>6</sub> расщепляется на семь синглетов и три дублета, где нижними уровнями являются два синглета Г<sub>13</sub> и Г<sub>14</sub> – некрамерсов дублет, и ЭПР возможен только в параллельных полях) скорость СРР составляла несколько секунд при 4 К. Для температур, необходимых для экспериментов ДЭЯР, требовалось сконструировать регулируемый термостат для резонатора ДЭЯР. Оптимальные условия наблюдения ДЭЯР для некрамерсового иона были неизвестны, поэтому был разработан резонатор ДЭЯР, позволяющий в месте расположения образца создавать разные геометрии электромагнитных полей при различных направлениях радиочастотной ядерной накачки Н<sub>рч</sub> по отношению к $H_{\scriptscriptstyle {\rm CB^{\rm H}}}$ и <br/> H.За эти ноу-хау мы получили два авторских свидетельства. Мы не только экспериментально осуществили первое наблюдение ДЭЯР, но и получили параметры ССТВ Тb<sup>3+</sup> с ближайшими и более дальними лигандами (F-), что также позволило получить оценку деформации кристаллической решётки в окрестностях некрамерсового иона.

#### – На Ваш взгляд, какова роль работы в команде в научном исследовании?

– Роль работы команды громадная. Экспериментальная научная работа – это коллективный труд и, главное, это группа единомышленников, которые решают общую задачу. Мне посчастливилось найти таких соратников (Владимир Павлович Мейкляр, Александр Леонардович Конкин, Ильдар Равилович Ибрагимов, Владимир Константинович Герасимов, Владислав Альбертович Латыпов). Большую

научных исследователей?

большим увлечением и интересом!

- Какой совет Вы можете дать молодому поколению

- Думаю, что надо следовать словам одного классика о

том, что человек в познании мира всегда ограничен (я

знаю, что ничего не знаю), и для дальнейшего развития

необходимо, в соответствие со словами другого классика,

постоянно учиться, учиться и учиться... И, главное, с

роль играла творческая связь с физиками-теоретиками из КГУ: Михаилом Васильевичем Ерёминым, Олегом Алексеевичем Аникеенком, Анатолием Максимовичем Леушиным, Борисом Залмановичем Малкиным. Плодотворным было сотрудничество с коллегами, которые синтезировали активированные кристаллы: Людмилой Давидовной Ливановой, Равилем Юнусовичем Абдулсабировым, Стеллой Леонидовной Кораблевой (все трое из КГУ), Владимиром Алексеевичем Улановым (КФТИ), Николаем Михайловичем Хайдуковым (ИОНХ РАН).

#### Николай Константинович Соловаров. К 80-летию со дня рождения

15 октября 2023 года юбилейный день рождения отметил Николай Константинович Соловаров, научная жизнь которого неразрывно связана с нашим институтом. Основные вехи его жизни и работы в КФТИ были отмечены в Ежегоднике 2013. Там же отмечены его основные научные результаты

Юбиляр любезно согласился ответить на вопросы нашего интервью:

#### – Почему Вы решили заняться научной работой?

В целом – это произошло случайно. Сильно повлияли: а) энтузиазм моего школьного учителя математики; б) общее настроение окружающих – "Что-то физики в почёте…";
в) поддержка родителей – "Ты всё можешь – пробуй!"

– Кто увлёк Вас исследованиями в области теоретической физики и как это произошло?

Непосредственно к исследовательской работе меня привлекли тогда молодые кандидаты наук сотрудники КФТИ Уно Херманович Копвиллем и Вилен Романович Нагибаров. Произошло это необычно – случайно. Я студентом третьего курса по кафедре теории относительности и гравитации физфака Казанского государственного университета имени В. И. Ульянова-Ленина в 1963 году получил тему курсовой работы "К теории точечного взрыва" и начал по ней работать. Неожиданно моего руководителя (незадолго до того защитившего докторскую диссертацию В. Голикова) перевели из КГУ (как я узнал много позже на работу в атомный центр Арзамас-16 - Саров), а я остался "бесхозным". Меня направили в экспериментальную лабораторию при кафедре, которая занималась разработкой и созданием гравиметров. Было поручено в качестве изменённой курсовой работы срочно сделать



Николай Константинович Соловаров

расчёт возможной чувствительности гравиметра на основе гироскопа с использованием магнитного подвеса, проект которого был предложен У. Х. Копвиллемом и В. Р. Нагибаровым (постоянно сотрудничающими с кафедрой гравитации), послан в качестве заявки на авторское свидетельство, но отклонён рецензентами. Мой расчёт подтвердил справедливость рецензентов, за курсовую мне поставили "удовлетворительно", но в итоге Вилен Романович предложил мне тему дипломной работы, а Уно Херманович согласился принять меня после окончания университета в качестве стажёра-исследователя в теор. группу физиков КФТИ, которой он тогда (в 1965 году) руководил. Последующему "исследовательскому" образованию и его направленности я обязан: 1) энтузиазму "дуэта" Копвиллем–Нагибаров по поводу "Сверхизлучения"; 2)

#### 134 | персоналии

еженедельному городскому физическому семинару под руководством Семёна Алекса́ндровича Альтшулера с его обязательным заключительным вопросом: "А зачем всё это надо??"; 3) оптимистически-творческой атмосфере отдела квантовой акустики, где собралось много очень разных и интересных людей; 4) неформальной группе выпускников разных вузов Казани, собиравшихся по четвергам вечерами на кафедре квантовой электроники университета и обсуждавших "всё".

#### Каким из Ваших научных результатов Вы гордитесь больше всего и в чём его суть?

– Мне представляется, что наиболее важный результат, к которому я возвращался позднее многократно, был получен в кандидатской диссертации и состоял в формулировке правил переноса когерентности между уровнями при импульсном резонансном возбуждении трёхуровнего атома внешними когерентными полями. Сейчас модель трёхуровневого (и многоуровневого) атома стала основной при описании взаимодействия атомов с внешними полями в области физики, которую называют квантовой информатикой.

#### Какой совет Вы можете дать молодому поколению научных исследователей?

 "Учиться, учиться и учиться", чтобы понимать, что делаешь и не отстать. Стараться честно оценивать себя и других.

О чём ещё хотелось бы сказать. Вскоре после защиты в 1970 году кандидатской диссертации Николай Константинович женился, и в газете "КВАК" появились строчки:

Ведь есть семья, зачем мне воля? Подумал как-то утром Коля... Но мы не будем удивляться, Что этим можно утешаться, Ведь, если трезво разобраться, Ему же некуда деваться!

И хотя это была шутка, у Николая Константиновича после работы всегда в приоритете была семья. Дома он мог всё. Мог, например, заготовить лозу, сплести красивую корзину для дачи. Из необычных материалов сделать уникальные рамки, поддерживая свою супругу Наталью в её увлечении прикладным искусством.

Характерной чертой Николая Константиновича является широкий научный кругозор. В отличие от многих других сотрудников института, его интересы не ограничиваются только тематикой собственных исследований. Он постоянно следит за текущей научной периодикой и, что очень важно, охотно делится найденной информацией с коллегами. Он не раз выступал на Учёном Совете и лабораторных семинарах с обзорами, не имеющими прямого отношения к его работе. Но, как правило, эти обзоры отражали последние тенденции в разных направлениях физики и всегда вызывали большой интерес.

Будучи теоретиком по образованию и основному виду научной деятельности, НКС любит работать с экспериментаторами. Благодаря широкой эрудиции он умеет находить разумное, физически обоснованное объяснение неожиданным экспериментальным фактам.

В частности, он показал, что при определённых условиях фаза двух-импульсного эхо Хана в высокоспиновых спиновых системах может не зависеть от фазы второго возбуждающего импульса. Для объяснения аномальной формы сигналов ЭПР, возникающих при записи спектров на современных спектрометрах с диэлектрическим резонатором, он выдвинул гипотезу о том, что в диэлектрическом резонаторе градиент электрической компоненты микроволнового поля может возбуждать в высокоспиновых электронных системах электрические квадрупольные переходы. Эта идея оказалась очень плодотворной. Николай Константинович внёс большой вклад в объяснение необычного эффекта памяти и "бабочки" в зависимости интенсивности фотонного эхо от величины и направления магнитного поля.

Несмотря на возникшие в последнее время некоторые проблемы со здоровьем, Николай Константинович остаётся постоянным участником заседаний Учёного Совета, на которых обсуждаются наиболее интересные научные результаты, полученные всеми сотрудниками института.

Близкие взгляды на жизнь и науку сдружили нас, можно было делиться самым сокровенным и получить искренний совет и помощь. Спасибо, Коля! Поздравляем с юбилеем, здоровья тебе и твоей семье.

В. Н. Лисин, В. Ф. Тарасов, А. М. Шегеда

#### Памяти...

#### Памяти Нияза Рахметъяновича Яфаева

В январе 2024 года ушёл из жизни Нияз Рахметьянович Яфаев – ветеран КФТИ, которому 4 февраля 2024 года, исполнился бы 91 год. Кандидат физико-математических наук Н. Р. Яфаев проработал в нашем институте почти 30 лет, с 1966 по 1994 гг. Начинал он с должности младшего научного сотрудника, затем стал старшим научным сотрудником. С мая 1968 по сентябрь 1988 года, то есть в течение 20 лет, был бессменным учёным секретарём КФТИ.

Каждый сотрудник, который проработал достаточной большой срок, вносит заметный вклад в историю нашего института. Это несомненно относится и к Ниязу Рахметъяновичу. Жизненный путь и научные достижения Н. Р. Яфаева подробно описаны в моей статье, посвящённой его семидесятилетию и опубликованной в Ежегоднике (Бухараев А.А.: Казанский физико-технический институт имени Е. К. Завойского 2003. Ежегодник, с. 184–185. Казань: ФизтехПресс 2004).

Нияз Рахметьянович фактически являлся основоположником исследования высокотемпературных неорганических стеклообразных систем методом ЭПР. Выполнив одним из первых цикл ЭПР-исследований в стекле примесных ионов, он продемонстрировал, что в этом случае методом ЭПР можно получать данные, близкие по информативности к таковым при ЭПР-исследованиях кристаллов. В частности, данные о параметрах ближайшего окружения парамагнитных атомов и симметрии лигандного окружения. Эти исследования послужили толчком к более широкому применению метода ЭПР для изучения стеклообразных систем многими исследователями в нашем и других институтах. В своих исследованиях Нияз Рахметьянович широко привлекал данные оптической спектрофотометрии. Вообще, сочетание нескольких экспериментальных методов при изучении таких сложных систем, как стеклообразные, - это характерный стиль его исследований, с которого могут брать пример нынешние молодые учёные. В 70-е годы я и Нияз Рахметъянович начали исследовать радиационные центры окраски оптическими и ЭПР-методами. Нашей небольшой группой, которой он руководил, были получены новые данные



Нияз Рахметьянович Яфаев (04.02.1933–3.01.2024)

о механизмах формирования таких центров окраски и особенностях их взаимодействия с лазерным излучением, что, в частности, позволило нам впервые записать трёхмерную голограмму на радиационных центрах окраски в стекле (Письма в ЖТФ, 1975, т. 1, в. 21, с. 975).

Нияз Рахметъянович в качестве учёного секретаря института фактически по объёму научно-организационной работы выполнял роль ещё одного заместителя директора института по науке. А в период летних отпусков, когда в нашем институте традиционно отдыхали большинство сотрудников, включая дирекцию, он один успешно выполнял обязанности директора и его заместителей. Проработав вместе Ниязом Рахметъяновичем почти двадцать лет, я всегда восхищался его организованностью, умением найти общий язык с сотрудниками. Одним из секретов, который позволял, по-моему, выполнять ему большой объём работы, являлось умелое сочетание труда-отдыха и спортивный образ жизни. Каждую весну он находил возможность съездить на пару недель на Кавказ, где успешно осваивал горнолыжные трассы. А осенью, отработав целое лето в роли и.о. директора, уезжал на море. Это позволяло Ниязу Рахметъяновичу поддерживать высокую работоспособность круглый год и прожить более 90 лет.

Коллеги, друзья и ученики будут помнить Нияза Рахметьяновича и его вклад в развитие и достижения КФТИ.

А. А. Бухараев

#### Памяти Юрия Серафимовича Грезнева

Юрий Серафимович Грезнев пришёл в наш институт в 1974 году после окончания аспирантуры и защиты диссертации под руководством М. М. Зарипова, который в то время был "молодым" директором института. Учился Юрий Серафимович на физическом факультете КГУ, аспирантура проходила на кафедре радиоспектроскопии, возглавляемой С. А. Альтшулером. Серьёзную научную школу прошёл Грезнев. В КФТИ Казанского филиала АН СССР Юрий Серафимович был зачислен в только что образованную лабораторию физики металлов, которую организовал и возглавил Эдуард Георгиевич Харахашьян.

Научная деятельность Ю. С. Грезнева была многогранной. Сначала он вместе с И. А. Гарифуллиным занимался изучением металлов и сплавов, легированных парамагнитными ионами. Затем под руководством Г. Б. Тейтельбаума занимался высокотемпературными сверхпроводниками. В частности, был исследован эффект замещения кислорода ионами йода и брома в кристаллах  $YBa_2Cu_3O_x$  и установлена корреляция между плотностью состояний и критической температурой в системе LaSrCuO. Потом, вместе с Р. Ф. Маминым, он исследовал динамику фазовых переходов "несоразмерная–соразмерная фазы" в полупроводниковых сегнетоэлектриках. В этих работах основным методом исследования был ЭПР, в котором Юрий Серафимович был большим специалистом.





Юрий Серафимович Грезнев (28.10.1943–13.11.2009)

Кроме чисто научной работы, Юрий Серафимович решал и практические задачи. В рамках договора с КамАЗом, он вместе с И. А. Гарифуллиным разработал способ определения глубины закалённого слоя стальных деталей. За эту разработку они получили Авторское свидетельство №1346687 и (по решению Президиума АН СССР) премию – по 50 рублей, каждому! Прибор, собранный их руками, долгое время служил для определения качества коленчатых валов на заводе двигателей КамАЗа (до того, как он сгорел). По договору о научно-техническом сотрудничестве с НИИ "Вакууммаш" Ю. С. Грезнев проводил исследования методами ЭПР,

> электронографии, электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа образцов сплава ЖС6-КП с тонкоплёночными покрытиями из боридов циркония.

> Надо отметить, что институтская жизнь в семидесятые и восьмидесятые годы прошлого столетия кипела и бурлила. Метод ЭПР развивался и покорял всё новые объекты и среды: свободные радикалы, металлы, сверхпроводники, растения, мышиные хвосты и другие живые и неживые объекты. Кроме науки, "общественная жизнь" была насыщена до предела всяческими соревнованиями, субботниками, собраниями, бурными празднованиями множества праздников с тщательной подготовкой, выпуском стенных газет и крепкими возлияниями. Среди всего этого кипения и бурления выделялось яркое пятно, - Юрий Серафимович Грезнев. Он принимал активное участие почти во всех перечисленных мероприятиях. На ежегодном теннисном турнире, в котором сражались почти 50% всех сотрудников института, он был неизменным и очень популярным комментатором. Заведующий лабораторией ФПМ Г. Б. Тейтельбаум написал в своей

характеристике Юрия Серафимовича: "Он ценен своей органической способностью создать атмосферу коллективизма, объединять людей".

Многие годы Ю. С. Грезнев был главным редактором и изготовителем общеинститутской стенной газеты "Наука". Когда её вывешивали на стене холла на третьем этаже, вокруг неё сразу же собиралась толпа желающих почитать и посмотреть. Его каллиграфическое мастерство нашло применение не только в изготовлении стенной газеты. До прихода в нашу жизнь персональных компьютеров единственно возможным способом представления материалов на защите кандидатской или докторской диссертации было изготовление плакатов. Опять же, поскольку компьютеров не было, рисовать плакаты надо было вручную, тушью и плакатными перьями. Мало, кто мог это сделать качественно. А Юрий Серафимович - мог! Изготовленные им плакаты представляли собой произведения искусства. Ими можно было любоваться как картинами. Нет сомнения, что эти плакаты оказывали значительное влияние на диссертационный совет и способствовали принятию положительного решения по диссертации.

В те годы главной страстью Юрия Серафимовича были путешествия. Много раз (десятки!) он участвовал в покорении бурных рек как в Марийской тайге, так и на Алтае. Многие тысячи километров он прошёл и проехал по суше. Самое долгое и самое дальнее его путешествие – это поездка на мотоцикле от Казани до Байкала и обратно, около 10000 км (1979 год).

А как он пел! "Ямщик, не гони лошадей...". Красиво, завораживающе, профессионально! Не даром он долгие годы был одним из ведущих голосов знаменитой в то время капеллы Казанского университета, и во время учёбы, и уже работая в КФТИ. Кроме того, он был солистом университетского ансамбля "Бабье лето", руководимого А. Г. Таюрским.

Прошло уже более 14 лет со дня смерти Юрия Серафимовича, а по-прежнему жив в памяти и сердцах тех, кто его знал, кто жил вместе с ним в науке, в институте, в дикой природе...

Ю. И. Таланов

#### Юрий Васильевич Яблоков. К 90-летию со дня рождения

В 2023 году исполнилось 90 лет со дня рождения доктора физико-математических наук, профессора Юрия Васильевича Яблокова.

Юрий Васильевич был глубоко интеллигентным, высокообразованным человеком, посвятившим свою жизнь науке. Жизненный путь и значительный вклад Ю. В. Яблокова в развитие Казанского физико-технического института имени Е. К. Завойского отражены в Ежегодниках 2003, 2004, 2008, 2009 и 2012 годов.

В Ежегодниках 2010 и 2011 годов вышли статьи, написанные Юрием Васильевичем к 90-летию Нургаяза Салиховича Гарифьянова и Акима Иосифовича Ривкинда, в которых через научные судьбы этих учёных в деталях восстановлена жизнь физтеха в период 1950–1970 годов. Некоторые события из жизни КФТИ описаны Юрием Васильевичем Яблоковым в соавторстве с Ниязом Рахметьяновичем Яфаевым в статье, посвящённой памяти Славы Фёдоровича Короткова (Ежегодник 2010).

Ю. В. Яблоков развил несколько научных направлений, из которых ЭПР обменно-связанных кластеров до сих пор в центре внимания мировой науки, особенно после



Юрий Васильевич Яблоков (10.09.1933-26.04.2012)

открытия мономолекулярного магнетизма. Исследования в этом направления продолжаются и в нашем институте.

Для учеников Юрия Васильевича Яблокова встреча с ним и совместная работа в начале своего жизненного пути имели существенное значение для их становления.

Ученики и все, кто знал Юрия Васильевича, хранят благодарственную память о нём.

В. К. Воронкова, Л. В. Мосина

## НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

#### О работе Учёного совета

За последние годы сложились определённые традиции в работе Учёного совета КФТИ. На каждом заседании Учёного совета сотрудники или гости института представляют научный доклад, который зачастую сопровождается жаркой дискуссией, а также обсуждаются текущие дела, требующие внимания и голосования членов Учёного совета.

О молодёжи. С большой радостью можно отметить активность молодых учёных КФТИ в направлении получения степени кандидата наук. В 2023 году были представлены пять кандидатских диссертаций. 1 февраля Акатьев Дмитрий Олегович представил на Учёном совете доклад "Разработка базовых устройств и протоколов квантовой связи на основе спонтанного параметрического рассеяния света" по материалам кандидатской диссертации (рук. А. А. Калачёв), которую успешно защитил уже в мае 2023 года. Также по материалам кандидатских диссертаций на Учёном совете в 2023 году доклады представили: 17 мая – Гимазов Ильнур Илхамович на тему "Короткоживущие возбуждения в купратных и железосодержащих сверхпроводниках" (рук. Ю. И. Таланов), 7 июня – Алексеев Антон Викторович на тему "Формирование наведённой магнитной анизотропии ионно-синтезированных плёнок силицида железа" (рук. Г. Г. Гумаров), 21 июня – Ликеров Родион Фаридович на тему "Релаксационные и магнитные свойства 3d- и 4f-ионов в монокристаллах орто-силикатов Y<sub>2</sub><sup>28</sup>SiO<sub>5</sub> и Sc<sub>2</sub><sup>28</sup>SiO<sub>5</sub> по данным ЭПР" (рук. Р. М. Ерёмина), 20 сентября – Гафарова Альбина Разитовна на тему "Исследование методом ЭПР солей глюконовой кислоты, облучённых гамма квантами" (рук. Г. Г. Гумаров). Пожелаем молодым сотрудникам удачи в получении учёной степени!

Конкурс на именные премии КФТИ для молодых учёных и аспирантов, традиционно приуроченный ко дням рождения Н. С. Гарифьянова и Б. М. Козырева, состоялся в начале мая. Победителем конкурса на Премию им. Н. С. Гарифьянова стала Эндерова Татьяна Николаевна, инженер-исследователь лаборатории проблем сверхпроводимости и спинтроники. Победителем конкурса на Премию им. Б. М. Козырева стал Акатьев Дмитрий Олегович, научный сотрудник лаборатории квантовой оптики и информационных технологий.

В 2023 году в аспирантуру на группу научных специальностей 1.3. Физические науки поступило четыре аспиранта. По специальности "Физика магнитных явлений" Учёный совет рекомендовал Объединённому Учёному совету утвердить научного руководителя и тему научно-квалификационной работы Попова Даниила Владимировича (научный руководитель: в.н.с., д.ф.-м.н. Р. М. Ерёмина; тема диссертации: "Особенности магнитных свойств низкоразмерных магнетиков двойных перовскитов и людвигитов") и Арсланова Алмаза Ильшатовича (научный руководитель: в.н.с., д.б.н. Х. Л. Гайнутдинов; тема диссертации: "Исследование роли оксида азота в механизмах ишемических повреждений головного мозга и при обучении"). По специальности "Физика конденсированного состояния" Учёный совет рекомендовал Объединённому Учёному совету утвердить научного руководителя и тему научно-квалификационной работы Кучаева Евгения Сергеевича (научный руководитель:



Р. Ф. Ликеров выступает с докладом по материалам кандидатской диссертации.



Выступление Д. О. Акатьева в рамках конкурса на получение Премии им. Б. М. Козырева (слева) и Т. Н. Эндеровой в рамках конкурса на получение Премии им. Н. С. Гарифьянова (справа).





Работа членов счётной комиссии по определению победителей конкурсов на получении премии им. Н. С. Гарифьянова и Б. М. Козырева.

зав. лаб. структурного анализа биомакромолекул ФИЦ КазНЦ РАН, д.ф.-м.н. К. С. Усачёв; тема диссертации: "Анализ структуры и механизма действия некоторых ингибиторов сортазы А золотистого стафилококка по данным спектроскопии ядерного магнитного резонанса"). По специальности "Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества" Учёный совет рекомендовал Объединённому Учёному совету утвердить научного руководителя и тему научно-квалификационной работы Гатауллиной Рамили Мансуровны (научный руководитель: в.н.с., к.ф.-м.н. В. Г. Никифоров; тема диссертации: "Синтез нанолюминофоров на основе фторидов РЗМ, допированных лантаноидами, и их адаптация для задач сенсорики").

В начале 2023 года Учёный совет заслушал отчёты молодых учёных и аспирантов, которые имели гранты

КФТИ в предыдущий год. 15 февраля свои отчёты представили Д. В. Мамедов, Р. Р. Гарипов и А. В. Шестаков.

О гостях. В течение 2023 тогда помимо сотрудников института на заседаниях Учёного совета свои доклады представили гости. 1 марта Бугай Александр Николаевич, д.ф.-м.н., директор лаборатории радиационной биологии Объединённого института ядерных исследований представил великолепный доклад на тему "Радиобиологические исследования на ускорителях ОИЯИ". 5 апреля Столяров Василий Сергеевич, сотрудник лаборатории топологических квантовых явлений в сверхпроводящих системах МФТИ, сделал обширный доклад на тему "Мезоскопические квантовые явления в джозефсоновских устройствах" по материалам докторской диссертации. 19 апреля Хуснутдинов Рустем Рауфович, заведующий кафедрой "Физика" Института электроэнергетики и электроники Казанского государственного энергетического университета, в прошлом – сотрудник КФТИ, представил доклад на тему "Многоимпульсная спектроскопия ЯКР для контроля азотсодержащих соединений" по материалам будущей докторской диссертации.

О выдвижениях. В мае по итогам тайного голосования Учёный совет рекомендовал Объединённому учёному совету ФИЦ КазНЦ РАН выдвинуть кандидатуру в.н.с., д.ф.-м.н. лаборатории нелинейной оптики Л. Р. Тагирова в качестве кандидата в действительные члены Академии наук Республики Татарстан. Весной 2023 года Учёный совет рекомендовал Объединённому учёному совету ФИЦ КазНЦ РАН выдвинуть двух сотрудников КФТИ на ведомственные награды Министерства науки и высшего образования РФ: к.ф.-м.н. Е. Л. Вавилову выдвинуть на награждение Нагрудным знаком "Почётный наставник", д.ф.-м.н. А. А. Бухараева – на почётное звание "Почётный работник науки и высоких технологий Российской Федерации".

О научных результатах и отчётах. В начале февраля одно из заседаний посвящается Дню российской науки, который празднуется 8 февраля. В 2023 году к этой дате была приурочена устная и стендовая сессии физической секции Итоговой конференции ФИЦ КазНЦ РАН. В ноябре прошло обсуждение важнейших результатов 2023 года, в декабре были заслушаны отчёты по госзаданию в рамках двух тем.

О жизни и развитии института. Важным событием в работе Учёного совета было состоявшееся в июне обсуждение финансирования и эффективности работы лабораторий КФТИ и необходимости формирования премиального фонда. В апреле заместитель руководителя по научной работе Р. Ф. Мамин представил отчёт администрации о финансово-хозяйственной деятельности института. В ноябре одно из заседаний Учёного совета было посвящено обсуждению структурных изменений, по итогам которого было принято решение создать Научно-исследовательское подразделение перспективных прикладных исследований, в состав которого были включены три лаборатории: лаборатория физики углеродных наноструктур и композитных систем (рук. Н. М. Сулейманов), лаборатория нанооптики и наноплазмоники (рук. А. Л. Степанов), лаборатория моделирования физико-механических процессов и систем (рук. Ю. В. Садчиков).

Перед началом сезона отпусков 28 июня на заседании Учёного совета Е. Л. Вавилова, с.н.с. лаборатории физики ферроиков и функциональных материалов, представила доклад по материалам будущей докторской диссертации "Взаимодействие низкоразмерности, магнитной фрустрации и дефектов в квантовых спиновых магнетиках, исследованное методом магнитного резонанса". Желаем успехов и скорой защиты!

6 сентября состоялось первое после сезона отпусков заседание Учёного Совета КФТИ, на котором директор ФИЦ КазНЦ РАН А. А. Калачёв от имени Учёного совета, дирекции и всех сотрудников КФТИ поздравил с 75-летием г.н.с. лаборатории физики и химии поверхности, д.ф.-м.н. А. А. Бухараева и с 60-летним юбилейным стажем работы в институте в.н.с. лаборатории спиновой физики и спиновой химии, к.ф.-м.н. Н. К. Соловарова. Юбилярам была выражена благодарность за многолетний плодотворный труд на благо Российской науки и за большой личный вклад в развитие института.



Доклад Е. Л. Вавиловой по материалам докторской диссертации.



Поздравление юбиляров – к.ф.-м.н. Н. К. Соловарова и д.ф.-м.н. А. А. Бухараева.

О статистике. Одним из важных аспектов деятельности Учёного совета является обсуждение научных исследований, проводимых в институте. Всего в 2023 году было проведено 35 заседаний Учёного совета, включая финальное торжественное заседание 27 декабря. Все заседания Учёного совета посетили учёный секретарь совета Т. П. Гаврилова и два члена совета – Л. Р. Тагиров и Р. Н. Шахмуратов, на одно меньше – заместитель председателя Учёного совета В. Ф. Тарасов, В. К. Воронкова, Ю. И. Таланов и Г. С. Шакуров. В течение года было сделано 56 научных докладов. Рекордсменом, сделавшим наибольшее число докладов (три сообщения), по традиции стал академик РАН К. М. Салихов. Однако в этом году наравне с ним оказался Д. О. Акатьев также с тремя докладами. Второе место с числом докладов 2 разделили 11 сотрудников.

Т. П. Гаврилова

#### Семинар памяти Григория Бенционовича Тейтельбаума

За год, прошедший со дня смерти Григория Бенционовича Тейтельбаума, осознание невосполнимой потери стало ещё более ощутимым. Но, продолжая работать, руководствуясь планами, составленными им, развивая его идеи, мы, сотрудники его отдела, постоянно ощущаем, насколько велик его вклад в результаты нашей деятельности. И он ещё долго будет оставаться на этом уровне. Нам не хватает его поддержки, общения с ним, обсуждения результатов исследований в беседах и на семинарах. Чтобы как-то восполнить эти потери, мы и решили провести семинар в память о Григории Бенционовиче. Пригласили выступить на семинаре известных казанских и российских физиков: Михаила Васильевича Ерёмина, Валентина Александровича Жихарева, Владислава Евгеньевича Катаева, Александра Сергеевича Мельникова, Валерия Владимировича Рязанова, Ленара Рафгатовича Тагирова. Никто из них не раздумывал над вопросом "участвовать или не участвовать в семинаре?".

Отвечали быстро и однозначно: "да". Администрация института поддержала идею о семинаре.

Семинар состоялся 22 декабря 2023 года. В своём вступительном выступлении Кев Минуллинович Салихов рассказал собравшимся в конференционном зале и за его пределами (в Zoom) о своём общении с Григорием Бенционовичем, которое было приятным, приносило пользу и оказывало влияние не только на физические представления, но и на форму изложения материалов в статьях и книгах, на выбор подходящих терминов.

Валентин Александрович Жихарев, который живёт теперь под Москвой, в городе Королёве, не смог приехать на семинар в Казань по причине болезни, но не мог и пропустить это мероприятие. Поэтому он сделал видеозапись своего выступления. Очень проникновенно, как это умеет делать Валентин Александрович (в душе – поэт, а в жизни – бард), он рассказал о долгой, совместной с Григорием Бенционовичем, научной жизни в Физтехе и за его пределами, о том огромном влиянии, которое оказал близкий друг и коллега на формировании его как учёного и как творческую личность. Свой рассказ Валентин Александрович закончил стихами, написанными для друга по случаю его юбилея. Вот строки из этого стихотворенья:

Не годами мы жизнь меряем, А судьбы заметными вехами, Обретеньями и потерями, Пораженьями и успехами.

А по вехам рассыпались искрами, Точно звезды на небе под вечер, Нашу жизнь проверяя на искренность, Взгляды, шутки, песни и встречи.

Эти звезды, как точки на карте, Сохраняют маршрут наш в целости От ещё непонятного старта До как будто всё знающей зрелости.

Пусть же будет жизнь полной, как Волга, Но средь всех достижений прочих Очень важно, чтоб было в ней долгое Разноиветное многоточие...

Владислав Евгеньевич Катаев, сотрудник КФТИ и института имени Лейбница в Дрездене, рассказал в своём выступлении о совместной с Тейтельбаумом работе над проблемой корринговской релаксации в купратных сверхпроводниках в 90-х годах прошлого века, и о том, как он использует полученный в то время опыт для решения современных задач. В частности, рассказ Катаева касался исследований анизотропных флуктуаций в магнитных топологических изоляторах, выполненных в последние годы с помощью ЭПР-измерений.

Михаил Васильевич Ерёмин, профессор Казанского университета, посвятил своё выступление результатам исследования эффекта невзаимности оптического поглощения в кристаллах магнитоэлектрического антиферромагнетика CuB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Он объяснил, как интерференция магнитных и электрических дипольных переходов влияет на эффекты оптического поглощения и невзаимности (имеется ввиду разность оптических свойств при прохождении света в двух встречных направлениях).

Выступавший следом Ленар Рафгатович Тагиров рассказал о последних достижениях в решении задачи управления дисперсией спиновых волн в магнитных материалах путём создания градиента примеси определённой формы.

Живой интерес собравшихся вызвал доклад Валерия Владимировича Рязанова, заведующего лабораторией сверхпроводимости в ИФТТ РАН (Черноголовка) и профессора факультета общей и прикладной физики МФТИ. Он начал свой рассказ с воспоминаний о сотрудничестве с Г. Б. Тейтельбаумом, И. А. Гарифуллиным и другими сотрудниками лаборатории физики перспективных материалов в исследованиях сверхпроводников и гибридных структур на их основе. Развивая тему, Валерий Владимирович подробно описал современное состояние исследований и разработок элементов квантового компьютера на основе сверхпроводящих джозефсоновских контактов в нашей стране, непосредственным участником которых он является. Его рассказ об устройствах сверхпроводящих спиновых клапанов, джозефсоновской магнитной памяти, инверторах сверхпроводящей фазы на основе π-контакта, элементов сверхпроводниковой цифровой и квантовой логики был


Казанский физико-технический институт 2023 | 143

очень увлекательным и вызвал вал вопросов, на которые Валерий Владимирович дал обстоятельные ответы.

Следующий доклад был сделан в режиме online Александром Сергеевичем Мельниковым, заведующим отделом Физики сверхпроводимости нижегородского Института физики микроструктур и преподавателем Международного центра теоретической физики имени А. А. Абрикосова при МФТИ. В его докладе обсуждались особенности сверхпроводящего состояния в слоистой гибридной системе в случае так называемого межслоевого спаривания электронов. Были представлены расчёты магнитного отклика таких структур и обсуждалась его нетривиальная температурная зависимость (с парамагнитным вкладом) в контексте известных экспериментов. Вопросы А. С. Мельникову задавал В. Минеев (тоже online): они относились к микроскопическому обоснованию представленной модели.

Василий Олегович Сахин, бывший аспирант Г. Б. Тейтельбаума, рассказал о последних результатах исследований топологических изоляторов. Эти исследования были инициированы Григорием Бенционовичем в 2012 году. Евгений Филиппович Куковицкий взялся за изготовление образцов, высококачественных монокристаллов соединений из семейства тетрадимитов, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, и их производных. Кристаллы, которые выращивает Евгений Филиппович, не уступают по свои физическим параметрам лучшим зарубежным аналогам. За прошедшие годы на этих кристаллах получено много интересных физических результатов относительно их магнитных и транспортных свойств. И вот совсем недавно Василий Сахин вместе с Андреем Камашевым и Надиром Гарифьяновым приступил к осуществлению ещё одной идеи Г. Б. Тейтельбаума – создание интерфейса между топологическим изолятором и сверхпроводником. Этой деятельности и был посвящён рассказ Василия. Полученные результаты позволяют надеяться на обнаружение взаимного влияния тонких слоёв столь разных материалов друг на друга.

Григория Бенционовича нет, а его идеи живут и развиваются...

Надо отметить, что семинар проходил очень оживлённо. В дискуссиях по докладам принимали активное участие не только те сотрудники, которые присутствовали в зале (около 30 человек), но и online участники семинара из Нижнего Новгорода, Омска, Гренобля (Франция), Филлигена (Швейцария), штата Техас (США). Они отметили высокий научный уровень представленных работ.

В наших планах – регулярное проведение таких семинаров.

Ю. И. Таланов

## Как зародилась спиновая химия\*

К. М. Салихов

Как отдельная научная дисциплина спиновая химия появилась около 50 лет назад. Её возникновение ознаменовало смену научной парадигмы в вопросе о влиянии магнитных взаимодействий молекул на элементарные акты химических реакций, о возможности контроля элементарных актов химических реакций внешними магнитными полями и изотопным замещением магнитных ядер.

#### Краткая предыстория спиновой химии

Старую парадигму влияния магнитных взаимодействий спинов электронов на элементарные химические акты можно кратко сформулировать следующим образом:

"Магнитные взаимодействия спинов электронов с внешними магнитными полями и с магнитными ядрами не могут оказывать заметного влияния на элементарные химические акты". Это убеждение было основано на нескольких качественных соображениях:

- Энергия магнитных взаимодействий спинов на много порядков меньше пороговой для химического акта внутренней энергии молекул.
- Время элементарного химического акта т малое, порядка пикосекунд, поэтому магнитные взаимодействия спинов с энергией V, для которых выполняется условие (ћ – постоянная Планка, квант действия)

 $V\tau \ll \hbar, \tag{1}$ 

не могут внести существенного вклада в элементарный химический акт.

• В ходе элементарных химических актов суммарный спин электронов сохраняется (правило Вигнера).

В конце 1960-х годов были открыты эффекты неравновесной поляризации ядерных и электронных спинов в ходе элементарных актов распада молекулы на два свободных радикала или рекомбинации двух радикалов при их случайных столкновениях в конденсированной среде [1–3]. Этот эффект получил название химической поляризации ядер (ХПЯ) и электронов (ХПЭ).

Объяснение этих эффектов было дано в работах [4–6] путём обобщения модели радикальных пар, которая к тому времени была разработана для объяснения экспериментальных данных по квантовому выходу фотоиндуцированной

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Материал опубликован с разрешения издателя журнала "Наука и технологии Сибири", где первоначально вышла статья: Салихов К.М. Как зародилась спиновая химия // Наука и технологии Сибири. 2023. № 9.



диссоциации молекул: квантовый выход в конденсированных средах был заметно меньше, чем в газе. Это наблюдение получило название "эффекта клетки" в элементарных реакциях в конденсированных средах [7, 8].

Было выяснено, что в конденсированных средах распад фотовозбуждённой молекулы на два фрагмента происходит через образование промежуточной пары этих фрагментов молекулы по схеме [8]

$$M \rightleftharpoons \{A...B\} \to A, B. \tag{2}$$

Пара {А...В} в рассматриваемом случае распада молекулы состоит из двух фрагментов одной и той же молекулы М. Чтобы подчеркнуть "родство" А с В такие пары называют геминальными.

В конденсированной среде при распаде молекулы два образовавшихся фрагмента не разлетаются, как это происходит в разреженном газе. Благодаря столкновениям с молекулами среды эти фрагменты могут расходиться и повторно сближаться. Случайный процесс повторных столкновений двух частиц пары полностью задаётся кинематикой диффузионного движения радикалов. Каждая индивидуальная пара может испытывать разное число повторных столкновений партнёров пары. Эти промежуточные пары можно рассматривать как квазичастицы с заданной статистикой повторных столкновений [8].

Повторные столкновения пары фрагментов распада на радиусе их рекомбинации понижает вероятность того, что в итоге молекула распадётся на два разошедшихся в объём фрагмента. В итоге квантовый выход фотоиндуцированного распада молекул в конденсированной среде уменьшается по сравнение с ситуацией в разреженном газе, когда повторные столкновения в "клетке" не происходят. В этом и состоит суть "эффекта клетки". Благодаря нему время элементарного химического акта распада молекулы, τ, в конденсированной среде оказывается на 2–3 порядка больше, чем в газовой фазе.

Пара {A...B} может образоваться и при случайной встрече A и B, которые получились, например, в результате диссоциации разных молекул. Такие пары называют диффузионными, и схема их образования имеет вид

$$A + B \rightleftharpoons \{A...B\} \rightleftarrows M. \tag{3}$$

Есть огромное количество химических реакций, в которых частицы A и B являются парамагнитными, имеют неспаренные электроны. Это могут быть свободные радикалы, ион-радикалы, молекулы с суммарным спином электронов равным единице (триплетная молекула), например, молекула кислорода в основном состоянии или органическая молекула в электронно-возбуждённом состоянии, комплексы парамагнитных ионов.

В молекулярной фотохимии и в радиационной химии развиты импульсные методы создания геминальных радикальных пар, пар триплет-радикал, триплетных пар. Фотоиндуцированная диссоциация молекул может создать геминальную пару радикалов в состоянии с суммарным спином 0 (синглетная пара) или 1 (триплетная пара). Пару триплет-радикал можно создать, например, фотовозбуждением молекулы фуллерена, к которой присоединён радикал. Возбуждённый фуллерен в результате внутримолекулярного безизлучательного перехода оказывается в триплетном состоянии, и в результате получаем пару триплет-радикал.

В дальнейшем мы сосредоточимся на парах нейтральных радикалов по нескольким соображениям.

Во-первых, именно для радикальных реакций были открыты магнитные эффекты в химических реакциях и проведено больше всего исследований.



Академик РАН Кев Минуллинович Салихов и академик РАН Ренад Зиннурович Сагдеев.

Во-вторых, радикальные пары могут служить как модель при рассмотрении пар с участием других парамагнитных частиц, поскольку при переходе к парам парамагнитных частиц с большим, чем два в РП числом неспаренных электронов, общая схема формирования магнитных эффектов в элементарных химических актах не меняется. Например, в триплет-радикальной паре (ТРП) электронная мультиплетность пары равна не 1 и 3, как в РП, а равна 2 и 4, так как суммарный спин электронов пары может иметь значения 1/2 и 3/2.

Следует отметить, что в реакции рекомбинации аниони катион-радикалов в конденсированных средах также образуются промежуточные состояния, РП. В этом случае пара "удерживается в клетке" не только столкновениями с молекулами среды, но и кулоновским притяжением между ион-радикалами пары.

Развитие методов магнитной радиоспектроскопии, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) дало уникальные возможности для изучения состояния и динамики электронных и ядерных спинов. И совершенно не удивительно, что именно ЯМР и ЭПР спектроскопия получила убедительные экспериментальные доказательства образования геминальных и диффузионных пар парамагнитных частиц в ходе химических реакций. Был разработан арсенал методов для определения магнитно-резонансных и кинетических парамагров парамагнитных частиц, в том числе и пар парамагнитных частиц.

С точки зрения спиновых и магнитных эффектов в элементарных химических актах принципиальное значение имеет то, что в радикальной паре в "клетке" может измениться состояние спинов неспаренных электронов. Особенно большое значение имеют переходы между синглетным и триплетным состояниями РП, которые имеют разную реакционную способность рекомбинации. В обобщённой модели радикальных пар (РП) в "клетке", предложенной в [4, 5], учитываются спиновые степени свободы неспаренных электронов радикалов пары и различают радикальные пары в синглетном и триплетном спиновом состоянии, в которых суммарный спин электронов РП равен S = 0 и S = 1, соответственно. В меру перекрывания волновых функций неспаренных электронов радикалов пары распределение зарядовой плотности неспаренных электронов в синглетном и триплетном состояниях РП могут сильно отличаться. Соответственно, будут сильно разниться энергии кулоновского взаимодействия электронов между собой и с зарядами ядер.

Геминальные и диффузионные пары парамагнитных частиц отличаются по начальному состоянию спинов их неспаренных электронов: они образуются ("рождаются") в разных квантовых состояниях. Геминальная пара наследует квантовую запутанность состояний спинов пары в исходной молекуле. В диффузионной паре сходятся две частицы, у которых в момент образования пары состояние спинов пары не запутанное.

Таким образом, благодаря эффекту "клетки" в конденсированной среде элементарный акт распада молекулы на два разошедшихся радикала или рекомбинация двух случайно встретившихся радикалов протекает через промежуточное состояние радикальной пары (РП). Характерное время жизни РП, т, величина порядка времени диффузионного прохождения радикалами области с эффективным "радиусом клетки" порядка  $r_c = 10^{-7}$  см. Даже в невязких растворах с коэффициентом диффузии радикалов порядка  $D = 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с время жизни радикалов в "клетке" оказывается в наносекундном диапазоне,  $t ~ r_c^2/D = 10^{-9}$  с. Этого времени достаточно, чтобы даже весьма слабые сверхтонкие взаимодействия V спинов неспаренных электронов с магнитными ядрами удовлетворяли условию

$$V\tau \ge \hbar. \tag{4}$$

Это означает, что в принципе даже слабые магнитные взаимодействия могут изменить состояние спинов неспаренных электронов в промежуточном состоянии РП в ходе элементарного акта (ср. (4) с (1)). В работах [4, 5] было показано, что в результате таких синглеттриплетных переходов в РП спины ядер в продуктах рекомбинации в клетке и в продуктах реакций радикалов, избежавших рекомбинации в "клетке", могут приобрести значительную неравновесную поляризацию.

Отсюда следует, что протекание элементарного химического акта через образование промежуточного состояния РП в "клетке" может обеспечить выполнение необходимого условия (4) для проявления магнитных взаимодействий спинов электронов в элементарных химических актах. Одновременно с этим образование РП в "клетке" создаёт и достаточное условие для проявления изменения электронной мультиплетности в ходе элементарного акта химической реакции. Действительно, в РП в "клетке" обменное взаимодействие радикалов сравнительно мало и не может "заморозить" электронную мультиплетность.

Как уже отмечалось, открытие эффектов ХПЯ и ХПЭ в ходе элементарного химического акта сыграло важную



роль в развитии спиновой химии. Именно для интерпретации эффектов ХПЯ и ХПЭ была обобщена модель РП с учётом динамики спинов [4, 5]. Обобщённая модель РП [4, 5] в дальнейшем оказалась весьма полезной и для развития теории магнитных эффектов в химических реакциях.

Однако значительная по сравнению с равновесной поляризацией химическая поляризация спинов не даёт основания утверждать, что спиновая динамика в РП обязательно приведёт и к значительным магнитным эффектам с точки зрения химической кинетики, к значительным изменениям констант скорости элементарных актов при включении внешних магнитных полей и изотопном замещении магнитных ядер. Интенсивность линии спектра и выход продукта – это совершенно разные наблюдаемые величины. Интенсивность линий спектра пропорциональна разности населённости спинов в состояниях с разной проекцией спина на направление постоянного магнитного поля. Например, при комнатных температурах в типичных экспериментах эта разность населённостей  $\Delta n = n_1 - n_2$  для ядер величина порядка  $\Delta n \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ . Если при формировании ХПЯ разность населённостей увеличится в 1000 раз, то интенсивность линии в ЯМР спектре тоже увеличится в 1000 раз. Однако сами населённости спиновых уровней изменятся при этом только на величину порядка 10<sup>-2</sup>–10<sup>-3</sup>. Поэтому эффект ХПЯ не даёт прямых указаний на величину магнитных эффектов, на степень влияния магнитных взаимодействий на скорость элементарных стадий химических реакций и на выход продуктов реакций.

Ситуация изменилась, когда появилось сообщение, согласно которому наблюдалось экспериментально и

теоретически обосновано изменение на 30–40% соотношения продуктов рекомбинации свободных радикалов в реакции пентафторбензилхлорида с бутиллитием в гексане при повышении напряжённости магнитного поля [9–11].

Важным событием стало также открытие магнитного изотопного эффекта. Наблюдалось обогащение дибензилкетона [12] и перекиси бензоила [13, 14] магнитным изотопом <sup>13</sup>С при их фоторазложении. Подробный обзор ранних работ магнитных эффектов в элементарных химических актах можно найти, например, в [15–20].

Экспериментальные данные по влиянию магнитного поля и магнитному изотопному эффекту получили теоретическое объяснение в рамках обобщённой модели РП (см. [16, 18]).

То, что в рамках устоявшихся представлений казалось невозможным, оказалось реальным. Совокупность полученных результатов привела к смене парадигмы в вопросе, можно ли магнитными взаимодействиями влиять на химические реакции, контролировать кинетику элементарных химических актов внешними магнитными полями и изотопным замещением.

Зарождение и принятие научным сообществом новой парадигмы, фактически становление новой научной дисциплины – спиновой химии – происходило в жарких спорах, как это обычно бывает при смене научной парадигмы. Я вспоминаю эпизод на XI Европейской конференции по молекулярной спектроскопии в Таллине в 1973 г. Наша команда [9] из Института химической кинетики и горения и Новосибирского института органической химии СО АН СССР представила экспериментальные и теоретически рассчитанные данные по влиянию магнитного поля на соотношение продуктов рекомбинации радикалов [9–11]. Председатель заседания проф. Г. Клосс, известный своими пионерскими работами и выдающимся вкладом в изучение химической поляризации ядерных спинов, выслушав представленное сообщение, сказал, что этого быть не может. При этом он сослался на результаты расчётов в группе проф. Р. Каптейна. По ходу конференции я воспроизвёл свои расчёты магнитного эффекта для изученной нами реакции, и в кулуарах мы их обсудили. На закрытии конференции Г. Клосс сказал, что сообщение новосибирских учёных будет самым значимым событием, если магнитный эффект в радикальных реакциях получит независимые подтверждения, проявит себя и в других системах. Такие подтверждения последовали (см., напр., [15–20]).

Спустя десятилетие при подготовке материалов на Ленинскую премию появился термин "спиновая химия". Сложилось международное общество спиновой химии. За прошедшие годы было проведено 17 международных конференций по спиновой химии.

#### О перспективах применения спиновой химии

Спиновая химия представляет большой интерес со многих точек зрения.

Это важно для развития нашего понимания роли спинов электронов в элементарных актах химических реакций, возможности управлять химическими реакциями с помощью внешних магнитных полей и парамагнитных добавок. Спиновая химия уже дала новые физические методы исследования элементарных химических реакций [21].

Спиновая химия откроет новые пути управления молекулярными превращениями в химии, в молекулярной биологии, в медицине. Можно ожидать новых химических технологий, основанных на спиновых магнитных эффектах. Например, показана возможность магнитного спинового контроля длины цепей в реакции фотоиндуцированной полимеризации в мицеллах [22]. Спиновая химия уже дала интересные результаты, которые подтверждают реальность спин-коррелированных радикальных пар, когда взаимодействие между радикалами уже выключено или становится пренебрежимо малым. В качестве примеров можно указать квантовые биения ("мерцание") интенсивностей линий спектра ЭПР разделённых зарядов (пары ион-радикалов) в реакционном центре фотосинтетических систем [23] или осцилляции хемолюминесценции при рекомбинации разделённых зарядов в насыщенных углеводородах под действием ионизирующего облучения [24]. Спин-зависимые элементарные химические акты можно рассматривать как определённые квантовые логические операции спинов. Поэтому есть перспективы применения спин-коррелированных радикальных пар в квантовой информатике и квантовых вычисления. Например, был предложен протокол квантовой телепортации с использованием спин-коррелированных ион-радикальных пар [25-27]. Этот протокол был реализован [28].

Спин-коррелированные ион-радикальные пары как промежуточные состояния в процессе разделения зарядов играют важную роль в органических солнечных элементах [29].

Спиновые технологии всё больше находят применение. Можно ожидать, что главные достижения спиновой химии впереди.

#### Благодарности

Я очень признателен организаторам этого выпуска журнала, посвящённого 30-летию Института "Международный томографический центр СО РАН". Это замечательный институт! Желаю МТЦ СО РАН достойных научных достижений. Мне не довелось работать в нём на постоянной основе, но МТЦ вырос из Института химической кинетики и горения СО РАН, где я проработал 25 замечательных лет. В качестве "домашнего физика-теоретика" сотрудничал и с лабораторией Р. З. Сагдеева. Поэтому не удивительно, что у меня довольно тесные связи с МТЦ СО РАН, хотя уже более 35 лет я работаю в Казанском физтехе КазНЦ РАН. За последний год я сформулировал сегодняшнюю парадигму спиновой химии. И конечно, я её апробировал, прежде всего, на семинарах в МТЦ и ИХКиГ.

#### Литература

- 1. J. Bargon, H. Fischer, U. Johnsen. Z. Naturforsch. 22a, 1551 (1967)
- P. W. Atkins, A. F. Simpson. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 513 (1970)
- 3. H. Zeldes, R. Livingston. J. Phys. Chem. 74, 3336 (1970)
- 4. R. Kaptein, L. J. Oosterhoff. Chem. Phys. Lett. 4, 195 (1969)
- 5. R. Kaptein, L. J. Oosterhoff. Chem. Phys. Lett. 4, 214 (1969)
- 6. G.L. Closs. J. Amer. Chem. Soc. 91, 4552 (1969)
- E. Rabinovich, W. C. Wood. Collision mechanism and the primary photochemical process in solutions. Trans. Far. Soc. 32, 1381–1387 (1936)
- R. M. Noyes. Kinetics of competitive processes when reactive fragments are produced in pairs. J. Amer. Chem. Soc. 77, 2042–2045 (1955)
- Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов, Т. В. Лешина, М. А. Камха, М. И. Шейн, Ю. Н. Молин. Влияние магнитного поля на радикальные реакции. Письма ЖЭТФ 16, 599–602 (1972)
- К. М. Салихов, Ф. С. Сарваров, Р. З. Сагдеев, Ю. Н. Молин, Т. В. Лешина, М. А. Камха, С. М. Шейн. Влияние магнитного поля на радикальные реакции. Теория и эксперимент. XI Европейский конгресс по молекулярной спектроскопии: тезисы докл. – Таллин, 1973. – С. 363
- R. Z. Sagdeev, Yu. N. Molin, K. M. Salikhov, T. V. Leshina, M. A. Kamkha, S. M. Shein. Effects of magnetic field on chemical reactions. Organic Magnetic Resonance 5, 603–605 (1973)
- А. Л. Бучаченко, Е. М. Галимов, В. В. Ершов, Г. А. Никифоров, А. Д. Першин. Изотопное обогащение, вызванное магнитными взаимодействиями в химических реакциях, ДАН СССР 228, 379–381 (1976)
- Ю. Н. Молин, Р. З. Сагдеев. Спиновые эффекты в радикальных реакциях. Доклад на Всесоюзной конференции по химической кинетике, посвящённой 80-летию академика Н. Н. Семенова, Москва 1976.
- R. Z. Sagdeev, T. V. Leshina, M. A. Kamkha, O. I. Belchenko, Yu. N. Molin, A. I. Rezvukhin. A magnetic isotopic effect in the triplet sensitized photolysis of dibenzoyl peroxide. Chem. Phys. Lett. 48, 89–90 (1977)

- А. Л. Бучаченко, Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Наука, Сибирское отделение, Новосибирск 1978, с. 296.
- K. M. Salikhov, Yu. N. Molin, R. Z. Sagdeev, A. L. Buchachenko. Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions. Academic Kiado Budapest, Elsevier Amsterdam 1984, p. 419.
- N. J. Turro, B. Kraeutler. Magnetic Isotope effects. In: Buncel E., Lee C. C. (eds.), Isotopes in Organic Chemistry, vol. 6, Elsevier, Amsterdam, pp. 107–161.
- K. M. Salikhov. Magnetic Isotope Effect in Radical Reactions. Springer Verlag, Wien New-York 1996, p. 143.
- K. A. McLauchlan, U. E. Steiner. The spin-correlated radical pair as a reaction intermediate. Mol. Phys. 73, 241–263 (1991)
- H. Hayashi. Introduction to Dynamic Spin Chemistry. Magnetic Field Effects in Chemical and Biochemical Reactions. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Singapore 2004.
- E. V. Kalneus, A. R. Melnikov, V. V. Korolev, V. I. Ivannikov, D. V. Stass. A low-field Magnetically Affected Reaction Yield (MARY) spectrometer with spectral fluorescence resolution. Appl. Magn. Reson. 44, 81–96 (2013)
- N. J. Turro, K. S. Arora. Magnetic effects on photoinduced emulsion polimerization. effect of lantanide ion addition. Macromolecules. 19, 42–46 (1986)

- K. M. Salikhov, C. H. Bock, D. Stehlik. Time development of electron spin polarization in magnetically coupled, spin correlated radical pairs. Appl. Magn. Reson. 1, 195–213 (1990)
- V. I. Borovkov, P. A. Potashov, I. V. Beregovaya, L. N. Shchegoleva, Yu. N. Volin. Primary radical cations in irradiated poly(isobutylene). J. Phys. Chem. B 124, 7059–7066 (2020)
- K. M. Salikhov. Entangled electron spin states at work in spin dependent molecular processes. Proc. SPIE 5833, 52–61 (2005)
- 26. К. М. Салихов. Времяразрешённая ЭПР спектроскопия неравновесных спиновых систем, создаваемых в ходе спин-зависимых фотофизических и фотохимических процессов в конденсированных средах УФН 176, 664–669 (2006)
- K. M. Salikhov, J. H. Golbeck, D. Stehlik. Quantum teleportation across a biological membrane by means of correlated spin pair dynamics in photosynthetic reaction centers. Appl. Magn. Reson. 31, 237–252 (2007)
- B. K. Rugg, M. D. Krzyaniak, B. T. Phelan, M. A. Ratner, R. M. Young, M. R. Wasielewski. Photodriven quantum teleportation of an electron spin state in a covalentdonor-acceptorradical system. Nat. Chem. 11, 981 (2019)
- F. Kraffert, R. Steyrleuthner, S. Albrecht, D. Neher, M. C. Scharber, R. Bittl, J. Behrends. Charge separation in PCPDTBT: PCBM blends from an EPR perspective. J. Phys. Chem. C 118, 49, 28482–28493 (2014)

## Международная премия им. Е. К. Завойского 2023

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 2023 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), и Брайан М. Хоффман (Эванстон, США). В начале этого года комитет обратился примерно к 50 самым авторитетным специалистам в области ЭПР с письменной просьбой назвать кандидата. Были рассмотрены все кандидатуры, названные до 1 апреля 2023 года.

В результате широкого обсуждения всех кандидатур решение комитета было единодушным – лауреатом премии 2023 была выбрана профессор Елена Григорьевна Багрянская (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, Россия). Она отмечена этой премией в знак признания её достижений в области применения



К. М. Салихов объявляет решение Международного комитета по вручению премии им. Завойского.

Ф. Х. Мухаметшин вручает диплом Международной премии им. Завойского Е. Г. Багрянской. Слева направо: Ф. Х. Мухаметшин, Е. Г. Багрянская, К. М. Салихов.



передовых методов ЭПР для изучения молекулярных макросистем, содержащих электронные спины.

С момента присуждения этой премии, высокого звания лауреата были удостоены 41 выдающийся учёный 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 2014 году, в ознаменование 70-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, 2021 и 2022 году тоже два лауреата), среди них шесть представителей России – проф. Я. С. Лебедев, проф. Ю. Д. Цветков, проф. В. А. Ацаркин, проф. 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 (MDMR2023)", которая проходила в период с 25 по 30 сентября 2023 года в смешанном формате, подразумевающем как физическое, так и онлайн участие в её работе. Церемония вручения премии проходила 25 сентября в здании Академии наук Республики Татарстан. Председатель Международного комитета по вручению премии им. Завойского академик РАН Кев Минуллинович Салихов объявил решение комитета. Председатель Государственного Совета Республики Татарстан Фарид Хайруллович Мухаметшин сердечно поздравил лауреата. Лауреата также тепло поздравили директор ФИЦ "Казанский научный центр" член-корреспондент РАН Алексей Алексеевич Калачёв, президент Академии наук Республики Татарстан профессор Рифкат Нургалиевич Минниханов, и Первый проректор – проректор по научной деятельности Казанского федерального университета профессор Дмитрий Альбертович Таюрский.

Профессор Елена Григорьевна Багрянская сделала научный доклад "Применение современных методов ЭПР для исследования молекулярных макросистем, содержащих электронные спины" 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 основан по инициативе академика 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: 2022 – 1.0.

Журнал индексируется в BFI List, Baidu, CLOCKSS, CNKI, CNPIEC, Chemical Abstracts Service (CAS), Current Contents/Physical, Chemical and Earth Sciences, Dimensions, EBSCO, EI Compendex, Google Scholar, INIS Atomindex, INSPEC, Japanese Science and Technology Agency (JST), Naver, OCLC WorldCat Discovery Service, Portico, SCImago, SCOPUS, Science Citation Index Expanded (SCIE), TD Net Discovery Service, UGC-CARE List (India), Wanfang.

"Аpplied 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 2023 году редакцией подготовлен 54-й том журнала, состоящий из двенадцати выпусков. Среди них – специальный выпуск, посвящённый 80-летию известного учёного профессора Такеджи Такуи, который внёс выдающийся вклад в развитие органических молекул с высоким спином и открытой оболочкой и их квантовой спиновой технологии на основе ЭПР. Этот выпуск подготовили гостевые редакторы профессора Кацунобу Сато (Университет города Осака, Осака, Япония), Елена Г. Багрянская (Институт органической химии, Сибирское отделение, РАН, Новосибирск, Россия), Стивен Хилл (Университет Флориды, Талахасси, США) и Марко Аффронте (Университет Модены и Реджо Эмилия, Модена, Италия).

Применения методов ЭПР и ЯМР к решению актуальных проблем в молекулярной биологии, биофизики и биохимии были рассмотрены в специальном выпуске нашего журнала, который подготовили гостевые редакторы профессора Алекс Смирнов (Университет Северной Каролины, Ралей, США), Александр И. Кокорин (Институт химической физики, РАН, Москва, Россия), и Елена Г. Ковалева (Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия).

Современные тенденции в применении методов магнитного резонанса для решения проблем магнетизма отражены в специальном выпуске, который подготовили гостевые редакторы профессора Рушана М. Ерёмина (Казанский физико-технический институт им. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия), Андрей А. Гиппиус (Московский государственный университет, Москва, Россия), и Марат Р. Гафуров (Казанский федеральный университет, Казань, Россия).

Специальный выпуск, посвящённый новым граням применений магнитного резонанса подготовили гостевые редакторы профессора Владимир И. Чижик (Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия) и Мурат С. Тагиров (Казанский федеральный университет, Казань, Россия).

Двойной номер "Applied Magnetic Resonance" - специальный выпуск, посвящённый 70-летию профессора Бернхардта Блюмиха. Этот знаменитый учёный является выдающимся исследователем, научные интересы которого на протяжении всей научной карьеры охватывают широкий круг тем от применения магнитного резонанса в материаловедении, биомедицине, химии и физике до аппаратных и программных разработок для магнитного резонанса. Гостевые редакторы этого специального выпуска профессора Мэтью Огустин (Калифорнийский университет Дейвис, Дейвис, США), Петер Блюмлер (Университет Йоханнеса Гуттенберга, Майнц, Германия), и Джеффри Раймер (Калифорнийский университет Беркли, Беркли, США) собрали в этом выпуске статьи сотрудников, коллег, студентов и друзей Бернхардта Блюмиха, а также учёных из разных стран, характеризующие всё разнообразие научных интересов юбиляра.

> Л. В. Мосина, заместитель главного редактора

# "EPR newsletter": на пороге 80-летия открытия ЭПР

"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 МОЭ 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 2023 году редакция подготовила один двойной выпуск и два одиночных выпуска нашего издания [2–4]. Надеюсь, наши читатели помнят, что нашему изданию уже исполнилось 35 лет, и вы, возможно, ожидали увидеть обложку выпуска 33/1-2, составленную из обложек предыдущих выпусков, как мы это сделали для выпуска 28/1-2 или что-то в этом роде. Однако наш девиз – "будь всегда неожиданным!", и потому обложка иллюстрирует результаты исследования Дэвида Кафизо, лауреата серебряной медали IES в области биологии и медицины 2022 года. Возможно, вы также ожидаете увидеть в этом выпуске интервью или статью Дэвида, рассказывающую его историю успеха?! Не в этом номере нашего издания! Мы цитируем обращение Дэвида к молодым учёным из его интервью по случаю вручения премии Пиетта в 2013 году: "Я думаю, что для любого учёного очень важно не разочаровываться из-за результата, который он не ожидает, или результата, который не соответствует его теории. Если эксперимент правильно спланирован, он что-то говорит вам о том, как всё работает, а если результат не соответствует вашим ожиданиям, у вас теперь есть возможность чему-то научиться". Хорошо сказано!

Наш юбилей даёт мне хороший повод напомнить вам, что Международное общество ЭПР на самом деле на два года моложе нашего издания и что главное празднование ещё впереди.

Существует теория, что любых двух людей на нашей планете разделяет не более пяти общих знакомых (шесть уровней связи). В случае с сообществом ЭПР, полагаю, общих знакомых ещё меньше, может, два-три?! На самом деле наше сообщество – это большая семья. Некоторые семьи традиционно в конце года рассылают семейные письма, рассказывая о своей жизни в течение года. Я бы сказала, что наше издание – это семейное письмо МОЭ, с той лишь разницей, что его периодичность выше, чем раз в год. Ну... возможно, это не единственная разница.

Все выпуски нашего издания составляют энциклопедию всех аспектов исследований, проводимых сообществом ЭПР, и разнообразной деятельности нашего общества, а также показывают, что есть жизнь за пределами ЭПР. В наших выпусках вы можете найти любую интересующую



вас информацию, связанную с ЭПР. Также вы встретитесь с пионерами магнитного резонанса и узнаете, как были сделаны великие открытия, познакомитесь с великими умами, которые делятся с нами своими идеями, прочитаете истории успеха. лауреатов различных премий в области магнитного резонанса, заглянуть в глаза новичкам, которые делают свои первые шаги в научной карьере, и быть очарованными их энтузиазмом и энергией, и это лишь некоторое из того, что вы найдёте на страницах нашего издания. Ключевое слово здесь – "быть заинтересованными". Всё зависит от вас!

В 2024 году исполнится 80 лет явлению ЭПР, которое Евгений Константинович Завойский открыл в 1944 году в Казани. ЭПР стал незаменимым инструментом для изучения широкого круга химических и физических явлений. В честь этого юбилея объявлен специальный выпуск журнала "Applied Magnetic Resonance" под редакцией Гарета Итона, Сандры Итон и Кева Минуллиновича Салихова. Несомненно, вклад наших читателей в этот специальный выпуск может иметь решающее значение для создания всеобъемлющей многогранной картины современного состояния ЭПР-исследований.

Отчёт МОЭ2023 [3, с. 3-5] ясно указывает на высочайший уровень и разнообразие исследований ЭПР, проводимых во всём мире, это также демонстрируется исследованием лауреатов премии МОЭ 2023 [3, с. 8, 9]: Гуннара Йешке (Золотая медаль), Говард Галперн и Мурали Кришна Черукури (Почётные члены) и Мантас Шименас (Премия молодого исследователя Джона Вейла). Наши искренние поздравления всем им! Когда до меня дошла новость о том, что Гуннар стал лауреатом Золотой медали МОЭ 2023, я вспомнила фотографию Гуннара, сделанную Артуром Швайгером, которую Артур включил в свою статью о премии Гуннара для молодых исследователей МОЭ 1996 (выпуск 8/4, с. 2). Это действительно было хорошее начало! Затем была премия Брукера 2009 года (выпуск 19/3, с. 7); Премия Завойского 2014 (выпуск 25/1-2, с. 4); Медаль МОЭ за приборостроение 2017 (выпуск 28/4, с. 6, 7); а теперь и Золотая медаль МОЭ 2023! Какая потрясающая научная карьера за четверть века: внушительный набор наград по магнитному резонансу собран в возрасте 50+! В своём недавнем интервью [3, с. 8] он так прокомментировал ограничение скорости в науке: "Чем быстрее ты едешь,

тем больше ошибок делаешь. Ошибка, допущенная время от времени, не является трагедией. Мы – люди, а люди совершают ошибки. При определённой плотности ошибок наука развалится. Не ездите так быстро, чтобы была достигнута такая плотность ошибок". Похоже, Гуннар знает секрет баланса между плотностью ошибок и пределом скорости. Возможно, ключом к этой тайне является страсть Гуннара к спорту [2, с.16, 17).

Неудивительно, что все вы знаете, что в наступающем 2024 году исполняется 80 лет ЭПР, кроме того, исполняется 35 лет МОЭ. Чтобы подготовиться к этому празднованию, было бы полезно освежить знания о деталях богатой истории открытия ЭПР и развития методов и приложений ЭПР. Будучи страстным энтузиастом нашего издания, моей первой неконтролируемой реакцией была рекомендация прочитать все выпуски нашего издания, поскольку здесь идеальный форум для всех материалов, связанных с ЭПР. Однако я отдаю себе отчёт в том, что на всю вашу деятельность у вас есть только 24 часа в сутки, поэтому для начала предлагаю материалы первых дней ЭПР: презентацию реконструированной экспериментальной установки Е. К. Завойского (14/4, с. 12, 13); некоторые персональные сведения о нём (13/1-2, с. 13, 14; 14/4, с. 6, 7); статьи о его 100-летии (17/4, с. 4, 5) и участии в советском атомном проекте (17/4, с. 7).

Мне очень приятно поблагодарить всех членов правления МОЭ, членов редколлегии Кандис Клуг (также колонка New EPR Faculty), Хитоши Охту, и Сабину Ван Дорслаер (также колонка Present Meets Future). Особая благодарность редакторам постоянных колонок: Джону Пилброу (колонка "EPR newsletter" Anecdotes), Вольфгангу Любицу (колонка Guest of the Issue), и Штефане Штоллу (Software), а также Сергею Ахмину, нашему самому креативному техническому редактору.

#### Литература

- Мосина Л.В.: Казанский физико-технический институт имени
  К. Завойского 2022. Ежегодник (Салихов К.М., Хантимеров С.М., ред.), с. 162, 163. Казань: ФИЦ КазНЦ РАН, 2023.
- 2. EPR Newsletter 33, no. 1-2 (2023)
- 3. EPR Newsletter 33, no. 3 (2023)
- 4. EPR Newsletter 33, no. 4 (2023)

Л. В. Мосина, главный редактор

# Премия им. М. Л. Блатта

В прошедшем году руководителем института С. М. Хантимеровым совместно с председателем профсоюзного комитета Р. М. Ерёминой было утверждено обновлённое Положение о премии им. М. Л. Блатта для работников КФТИ. А 23 ноября 2023 г. оно было введено в действие приказом № 451 ФИЦ КазНЦ РАН. На основании этих документов и предложений научных сотрудников Премии им. М. Л. Блатта за доброжелательное отношение к научным работникам и добросовестный многолетний труд Учёным советом КФТИ были удостоены две замечательные женщины нашего института – главный бухгалтер института Раиса Рафаиловна Гусева и ведущий экономист Алла Михайловна Ахметгалеева.



Раиса Рафаиловна Гусева



Алла Михайловна Ахметгалеева

Роль главного бухгалтера является одной из определяющих в жизни каждой организации. Очень важно, чтобы на этом посту находился высокий профессионал, требовательный и в то же время отзывчивый человек. Всеми этими качествами обладает, без сомнения, Раиса Рафаиловна, стоящая на страже финансовой дисциплины, защищающая институт от бесчисленных проверок и инспекций, и всегда готовая прийти на помощь научным сотрудникам в решении их насущных вопросов, связанных в выполнением научных проектов, грантов, многочисленных договорных обязательств. Не будет преувеличением сказать, что без её заинтересованного искреннего вклада в решение всех этих проблем просто невозможно обойтись. Научные сотрудники института искренне благодарят Раису Рафаиловну за её труд и помощь!

Вся трудовая жизнь Аллы Михайловны Ахметгалеевой связана с нашим институтом. Она пришла в институт сразу после школы простой уборщицей, совмещая эту полезную для института работу с учёбой в КХТИ. После окончания института Алла Михайловна прошла путь от лаборанта, инженера до бухгалтера. Затем получила второе высшее образование – КФЭИ. С 2019 года – ведущий бухгалтер, а с августа 2020 года трудится в планово-экономическом отделе. И всегда Алла Михайловна показывает себя знающим и квалифицированным работником, добросовестным и исполнительным сотрудником. Она неизменный участник всех реализуемых институтом мероприятий, в том числе конференций, церемоний вручения премии им. Е. К. Завойского, всегда принимает активное участие в общественной жизни – проведении праздников для детей сотрудников, закупки новогодних подарков и театральных билетов. Кроме того, она член ревизионной комиссии профсоюзной организации. Присуждением премии им. М. Л. Блатта научные сотрудники отмечают Аллу Михайловну за её неравнодушие и активное участие в жизни института.

# С. Г. Львов, председатель комиссии по присуждению премии

# Репортаж с торжественного заседания, посвящённого проводам старого и встрече Нового 2024 года

По доброй традиции большинство сотрудников института собрались в актовом зале 27 декабря, чтобы проводить уходящий и встретить новый 2024 год.

Торжественное заседание открыл руководитель КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН Сергей Мансурович Хантимеров. Он поздравил сотрудников с наступающим Новым годом и отметил ряд важных событий, произошедших в жизни нашего института в уходящем году. С. М. Хантимеров рассказал о кадровых и структурных изменениях и обновлении приборной базы института. Далее руководитель института перешёл к важнейшим результатам и проведённым конференциям, где особое место заняла Неделя науки города Казани ("Kazan Science Week 2023"). В рамках Недели науки были проведены две международные конференции "Modern Development of Magnetic Resonance" и "Spin Physics, Spin Chemistry and Spin Technology", a также вручена Международная премия имени Е. К. Завойского. Кроме этого, Сергей Мансурович отметил визит Президента Академии наук Республики Татарстан Р. Н. Минниханова. Далее С. М. Хантимеров поздравил победителей конкурсов РНФ, а также сотрудников, защитивших диссертации.

После этого, слово было передано председателю профкома КФТИ Р. М. Ерёминой и члену профкома КФТИ С. Г. Львову для поздравления ветеранов института. Впервые вручение премии им. М. Л. Блатта было проведено в рамках новогоднего вечера. Представители профкома и руководитель института от имени всех сотрудников поздравили лауреатов этой премии – Раису Рафаиловну Гусеву и Аллу Михайловну Ахметгалееву.

Торжественную часть продолжила ведущая Диана Железнякова, инженер-исследователь лаборатории проблем сверхпроводимости и спинтроники. Ведущая поздравила наших юбиляров и перешла к представлению новых сотрудников и аспирантов. К счастью, ряды нашего института пополнили пять аспирантов, и мы очень надеемся, что они в своей научной карьере будут брать пример с наших молодых призёров и лауреатов: Дмитрия Акатьева – научного сотрудника лаборатории квантовой оптики и информационных технологий лауреата премии им. Б. М. Козырева, Татьяны Эндеровой – инженера-исследователя лаборатории проблем сверхпроводимости и спинтроники – лауреата премии им. Н. С. Гарифьянова, Раниса Гарипова – младшего научного сотрудника лаборатории физики углеродных наноструктур и композитных систем – II место среди молодых учёных, Родиона Ликерова – младшего научного



Инженер-исследователь лаборатории проблем сверхпроводимости и спинтроники Диана Железнякова и аспирант лаборатории спиновой физики и спиновой химии Алмаз Арсланов наряжают ёлку.



Председатель комиссии по присуждению премии им. М. Л. Блатта С. Г. Львов поздравляет главного бухгалтера Р. Р. Гусеву.



сотрудника лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков – І место среди аспирантов в конкурсе "Лучший молодой учёный (аспирант) ФИЦ КазНЦ РАН" в области физических, технических и математических наук. Кроме этого, за участие в организации Недели науки города Казани была выражена благодарность Совету молодых учёных и специалистов КФТИ.

Новоиспечённые аспиранты и сотрудники института приняли участие в конкурсе, целью которого было составление уравнений на заданные функциональные зависимости. Всё оказалось не так просто – части сложных математических формул были приклеены на ладони участников, и чтобы составить верное равенство, пришлось проявить завидную гибкость, но молодая команда успешно справилась с заданием!

По традиции, торжественный вечер завершился гимном КФТИ, после чего сотрудников ждал небольшой фуршет с шампанским, мандаринами и конфетами.

Уравнение эллипса и основное тригонометрическое тождество руками молодых учёных и аспирантов.



Торжественный вечер (подготовка программы, создание презентации, праздничное оформление, музыкальная и техническая поддержка) был организован при активном участии молодых учёных и аспирантов КФТИ.

> Д. Е. Железнякова, Т. П. Гаврилова и фотографы из зрительного зала

# СМИ о сотрудниках института

# "Этой уникальной разработкой мы открываем большую дорогу для агропрома"<sup>1</sup>

В Казани создали методику, которая позволит аграриям максимально точно выходить на качественные показатели

Учёные Казанского физико-технического института им. Е. К. Завойского разработали инновационную методику для решения задач ускоренной селекции, контроля и импортозамещения в сельском хозяйстве. В исследованиях применяли МРТ, и уже доказана эффективность метода. Участниками уникального проекта по применению возможностей томографа стали татарстанские НИИ сельского хозяйства, агрохимии и почвоведения, а также Казанский институт биохимии и биофизики.

#### Возможности МРТ для фермеров

Эксперты дают высокую оценку татарстанскому ноу-хау для агропрома. По их словам, в мире ещё не изобрели технологию для изучения внутреннего строения растений без инвазивного вмешательства. Но казанские учёные шагнули в этом направлении дальше всех, используя магнитно-резонансную томографию.

Первый МРТ-аппарат был создан на Западе, но на родине открытия парамагнитного резонанса (явление открыл казанский учёный Константин Завойский) также выпустили собственный томограф. Несколько лет назад специалисты Казанского физико-технического института им. Завойского изобрели сверхнизкополевой магнитнорезонансный томограф ТМР-0,02-КФТИ, который хоть и отличался от западных образцов и работал в низком поле со слабым разрешением, но успешно использовался на практике. Аппарат был установлен в 7-й горбольнице Казани и пользовался большим спросом. По словам врачей, он хорошо себя зарекомендовал и во многих сложных случаях помог поставить правильный диагноз. За этот МРТаппарат разработчики получили государственную премию.



На базе одной из моделей МРТ-аппарата учёные создали ещё одно ноу-хау – более компактный и специализированный томограф – для определения заболеваний костей и суставов.

Именно этот малогабаритный томограф теперь хотят взять на вооружение учёные-аграрии. Как рассказал «Реальному времени» завлабораторией методов медицинской физики КФТИ Яхъя Фаттахов, примерно год назад к ним за помощью обратились учёные из Всероссийского НИИ сахарной свёклы и сахара, которые занимаются селекцией отечественных сортов корнеплода. Не секрет, что эта сфера сельского хозяйства практически полностью зависит от поставок импортных семян: в 90-е годы отечественные достижения были утрачены и почти 98% площадей сахарной свёклы в стране уже много лет засеваются только

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> "Реальное время". Автор: Ангелина Панченко. 10 марта 2023 года. https://realnoevremya.ru/articles/275074-uchenye-kfti-razrabotali-metodikuispolzovaniya-mrt-v-selskom-hozyaystve

зарубежными семенами сахарной свёклы. При этом потери сельхозпроизводителей от различных заболеваний этой культуры оцениваются в 24–26 млрд рублей.

Цель учёных российского НИИ – вывести свои уникальные сорта свёклы и возродить российскую селекционную практику, что сегодня актуально как никогда. Идея использовать в этом направлении возможности МРТ возникла у сотрудника этого НИИ, члена-корреспондента РАН Анатолия Корниенко. Он попросил учёных-физиков из Казани с помощью томографа изучить особенности выращенных образцов свёклы.

– Наш томограф позволил хорошо увидеть, не разрезая присланные образцы, всю внутреннюю структуру, изучив которую, наши коллеги-аграрии уже могли сказать: вот из этого образца получатся хорошие семена, а этот непригоден для дальнейшего выращивания семян, а этот, например, слишком сахаристый, а этот будет плохо собираться спецмашиной. То есть наш аппарат может дать такую исчерпывающую информацию. Для этого мы создали несколько специальных программ, оформили патенты на это программное обеспечение, – пояснил нашему изданию суть эксперимента разработчик аппарата Яхъя Фаттахов.

Изначально разработанный для медицинских целей аппарат его создатели решили испытать и в других направлениях, так сказать, диверсифицировать сферу его использования в сельском хозяйстве, физике, химии, биологии, разработке новых лекарственных препаратов. Своим опытом учёные поделились на одном из семинаров республиканской Академии наук, в работе которого участвовал зампредседателя Комитета Госсовета РТ по экологии, природопользованию, агропромышленной и продовольственной политике Тахир Хадеев. Представленная разработка его сразу заинтересовала, с его подачи к проекту подключились Институт биохимии и биофизики, НИИ сельского хозяйства и НИИ агрохимии и почвоведения.

По его словам, технологические достижения определяют конкурентоспособность любого государства, любого предприятия: "Тем более для села, где, к сожалению, Россия сегодня отстаёт, – заметил в разговоре с "Реальным временем" Тахир Хадеев. – Для ускорения селекционных достижений нам необходимо максимально использовать современное оборудование, технику, чтобы опережать время. Обычно проходит 10–15 лет, пока селекционные достижения доходят до полей, – и это очень долго".

– Эта разработка даёт возможность видеть каждый показатель, к примеру, нового сорта пшеницы, добиться сокращения заболеваемости селекционных семян или чтобы меньше была клейковина, содержание белков, крахмала или каких-то других качественных показателей, негативов. Сегодня природа очень многогранна, и если правильно подойти, помогая нашим селекционерам и учёным, с помощью этой уникальной разработки мы открываем большую дорогу для отечественного агропрома, – подчеркнул спикер.

Результаты удачного эксперимента были представлены Татарстанскому НИИ сельского хозяйства, началось плотное сотрудничество учёных двух институтов по развитию этого инновационного проекта – специалисты обеих высших школ изучили для селекции свойства не только свёклы, но и лука, яблок, других культур, определили потенциальную всхожесть семян. Как выяснили специалисты, контрастные снимки МРТ позволяют диагностировать аномалии, которые могут быть не видны с помощью других методов визуализации, а значит, эта методика выявления дефектов вполне может использоваться для решения задач ускоренной селекции, контроля качества продукции агропрома и импортозамещения в сельском хозяйстве, засухоустойчивости растений и распределения влаги:

– Мы исследовали и засухоустойчивость растений – никакой другой метод не даёт такой результативности в этом направлении. При помощи томографа мы получили показатели внутреннего содержания влаги с хорошим разрешением по времени, по объёмам влаги. Мы можем сказать, сколько воды, в каком именно месте она сконцентрирована, что быстрее засыхает – корень или сам росток, – рассказал о результатах исследований Яхъя Фаттахов.

Учёные уточняют, что речь идёт не о генетических исследованиях, которые помогают понять способность растения формировать высокий урожай или зерно высокого качества. "А именно изучить фенотип изнутри – такого прибора не было, и разработка казанских учёных позволяет изучать растения не только визуально, но и увидеть их внутренний мир", – говорит о достижениях проекта руководитель ТатНИИСХ РАН, доктор сельскохозяйственных наук Рустам Низамов. По его словам, статьи об использовании технологий томографа ранее выходили в мировой научной среде, но такого глубокого и широкого применения эта методика так и не нашла:

- Применение магнитно-резонансного томографа для решения задач отечественного сельского хозяйства позволит значительно углубить научные исследования в этой области, открывает новые уникальные возможности для экспериментов. Разработанный нашими казанскими физиками инструмент помогает исследователям видеть ту часть растений, которую доселе было не видно невооружённым глазом, то есть, сохраняя состояние растения, изучить его внутренние характеристики. Для этого раньше приходилось выкапывать растение, нарушая его корневую систему, или разрезать, что лишало учёных возможности получить от этого вида новые семена. Сейчас этот инструмент нам позволяет делать срезы растения уже в динамике: каково его строение в фазе всходов, затем в фазе кущения и так далее. По мере его роста мы можем наблюдать за ним, как оно развивается изнутри, какие происходят в нём процессы, изменения, на каком этапе агроном может внедрить корректирующие элементы для технологии.

Эта же методика позволяет выявлять и аномалии животных, отмечает глава аграрного НИИ. Пока их ветеринары определяют по внешнему виду – экстерьеру или же генотипу, расшифровывая геном. Как считает Рустам Низамов, если при определении болезни животного добавятся результаты МРТ, это намного облегчит работу ветеринарных врачей и, в свою очередь, даст почву для научных изысканий в области животноводства.

### Для серийного производства требуется финансирование

По примерным подсчётам, использование результатов МРТ в сельском хозяйстве принесёт значительный экономический эффект, сократив срок внедрения селекционного материала в производство с нынешних 10 лет всего до двух-трёх. Существенную экономию за счёт томографии материала могут получить и птицефабрики:

– Мы можем увидеть, оплодотворённое яйцо или нет. Поскольку их ввозят из-за границы, то оплодотворённое яйцо утки, например, стоит 1700 рублей, а простое, допустим, 10 рублей. И второй момент – важно знать, развивается эмбрион яйца в инкубаторе или нет. Если нет, то от партии приходится избавляться, закладывать потом новую – здесь тоже можно получить серьёзную экономию средств. Немаловажно и то, что магнитно-резонансная томография безвредна, в отличие от рентген-исследований или КТ, – отметил Яхъя Фаттахов.

За год учёным КФТИ удалось намного расширить область использования томографа в сельском хозяйстве. Помимо алгоритма для изучения образцов растениеводства, они разработали программу для исследователей, занимаюПока образец малогабаритного томографа, созданного в Физико-техническом институте совместно с его малым инновационным предприятием "Градиент МРТ", имеет статус опытного. Специализированный томограф КФТИ обладает рядом технических и эксплуатационных преимуществ, он дешевле импортного аналога на 20%, при этом имеет более высокие технические характеристики.

– Надеемся, что этому проекту будет оказана поддержка со стороны руководства Татарстана, и можно будет уже сформулировать программу, получить финансирование и активно использовать этот инструмент в селекции и других научных исследованиях в области сельскохозяйственной науки, для решения задач импортозамещения и продовольственной безопасности страны. Мы готовы направить наш аппарат МРТ в серийное производство, имеется конструкторская документация, а в Татарстане есть предприятия, которые могут начать их выпуск, – считает глава лаборатории методов медицинской физики КФТИ Яхъя Фаттахов.

# Рушана Ерёмина: "Любовь к физике – это по наследству"<sup>2</sup>

Наука в Казанском университете всегда была сильна династиями: есть много известных имён в биологии и химии, истории и математике и других естественных и точных науках. И не только мужчины находятся на научном Олимпе! Альма-матер может по праву гордиться женщинами, которые вносят огромный вклад в науку, воспитывают детей и занимаются общественной деятельностью. Сегодня хотелось бы представить профессора-физика, доктора физических наук Рушану Ерёмину, победительницу университетского конкурса "Женщина года. Мужчина года: женский взгляд" в номинации "Женщина-учёный". Рушана Михайловна успешно продолжает семейную традицию физиков, в семье которых с самого раннего детства закладывалась любовь к знаниям, увлечение наукой.

Как вообще выглядит женщина – профессиональный физик, доктор физико-математических наук, профессор?

Очень деликатная, с лучистыми тёмными глазами и обезоруживающей улыбкой, которая моментально располагает к себе, она нисколько не напоминает обывательский образ "сухаря"-учёного. "Наука, научная



деятельность, — и я в этом убеждена, — это способ проявить лучшую часть себя, ведь человеку свойственно развиваться, идти вперёд дальше своего зрения, выходить за пределы изведанного".

О том, как физика стала магнитом, о подводных камнях научного эксперимента, методах "кнута и пряни-



<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Лига женщин КФУ. Автор: Светлана Сагитова. 2 мая 2023 года. https:// kpfu.ru/physics/rushana-eremina-ljubov-k-fizike-ndash-eto-po.html

ка", команде единомышленников, гордости и необычном хобби – в беседе с Рушаной Ерёминой.

 Рушана Михайловна, расскажите, пожалуйста, как физика для Вас стала магнитом? Что предшествовало этой любви?

– Всё очень просто – у нас классическая династическая семья: мои родители, брат – физики. Папа – Михаил Васильевич до сих пор служит альма-матер. Муж и старшая дочка, не удивляйтесь – тоже физики! И меня, с самого юного возраста, не в 14–15 лет, а гораздо раньше, приводили в университет. И первое знакомство с физикой совсем не вызывало отторжения, тем более, что я окончила 131-ю школу, где были потрясающие учителя – по физике и математике. Я, правда, задумывалась, что же мне всё-таки выбрать. Но интерес к физика интереснее. Тут и явления, и их описание. Ещё и эксперимент! А за математика это тоже творческая наука. И не ошиблась (улыбается).

Вот что значит сила притяжения! Физика оказалась любимой наукой, конечно, в этом большую роль сыграли родители, но и влияние школьных учителей было очень значительным. А родители нам с братом ничего не навязывали. Выбор профессии был исключительно за мной.

#### – А как вообще получилось, что Вы пошли в науку?

– В то время, когда я училась, у нас были всего два направления: радиофизика и общая физика. У нас всётаки не такой технический вуз, который напрямую был связан с производством. Я своё будущее сразу связывала с наукой. Год проработала в университете, но после кончины своего руководителя А. А. Антипина пришлось свернуть тему, перешла в КФТИ, пять лет трудилась инженером.

#### – Это была хорошая школа жизни?

– Это была очень хорошая школа, потрясающе коллеги. Меня научили работать с жидким гелием, жидким азотом, грамотно проводить регистрацию и анализ спектров магнитного резонанса, что совместно с данными по намагниченности, удельной теплоёмкости позволяет понять природу магнетизма для понимания природы того или иного вещества. Но кандидатскую диссертацию я делала очень долго. Потому что в университете у меня была одна тема, потом другая в КФТИ, но их не удалось завершить. Затем у меня появился замечательный руководитель, Теплов Михаил Александрович. Он всегда знал, какие задачи можно давать своим аспирантам, какие будут им по плечу. Хотя считаю, что я защитилась поздно. За тридцать, у меня уже дочка старшая была.

#### – Разве это поздно?

– Мои аспиранты защищаются на четвёртом году аспирантуры или через несколько лет после, до 30. И я хочу, чтобы мои аспиранты скорее защищались и становились финансово благополучнее. Все мы знаем, что стипендия аспирантов очень скромная. Я хорошо помню девяностые годы, когда моя аспирантская месячная стипендия была равна оплате детского садика. То есть я вообще выходила в ноль.

– Есть такой обывательский стереотип: "Женщина и физика вещи несовместимые". Считаете ли Вы, что слабый пол в физике – всё ещё экзотика?

– Сейчас, конечно, нет, бытовая часть стала намного легче, можно уделять работе гораздо больше времени. Есть стиральные, посудомоечные машины, мультиварки и много другой бытовой техники, которая повышает качество жизни. И можно позволить себе увлечься, больше времени уделять науке. А физика – это не та наука, которая заканчивается в пять вечера.

#### - Когда учились, в основном, были в группе мальчики?

– Да, у нас были всего три девочки! Вспоминаю такой смешной случай: пришёл представитель завода и начал агитировать, рассказывать какой это замечательный завод, какую важную работу они там проводят, работают с 8 утра до 17. Увидел меня, а я сидела вообще одна девочка на этой встрече, и категорично высказался: "А девочек не берём!"

– Трудностей не боитесь? Бывали ли моменты, когда что-то не получалось и хотелось всё бросить?

– Помните, была в 90-е годы непростая финансовая ситуация. Тогда, признаюсь, были некоторые мысли сменить работу, так как зарплата в те годы выплачивалась нерегулярно. Но потом ситуация финансовая выправилась.

## – Какие "подводные" камни могут быть или были в вашей сфере деятельности?

– У нас, физиков, есть такая поговорка: "Если вы сделали эксперимент и получили результат на Нобелевскую премию, то должны проверить – где же вы ошиблись". А если серьёзно, то экспериментальная работа ведётся в нескольких группах над какой-то одной проблемой. Например, образцы могут быть выращены в Красноярске, исследованы потом в КФУ, или, скажем, Дубне. Потом все результаты экспериментальных и теоретических исследований объединяются. Обычно "застрельщиком" идеи бывает один учёный, который приходит в эти экспериментальные группы и предлагает свою гипотезу. От

идеи до публикации уходит примерно пять лет, тогда результаты удаётся опубликовать в научном журнале с квартелем Q1. Что касается подводных камней – если всё идёт не так гладко, как ожидалось, то надо думать, в чём просчёт, где я недосмотрела, не дочитала, не проанализировала.

– А если где-то всё-таки был просчёт, то Вы ругаете себя или команду?

- Начну с того, что моя команда сетует, что я их совсем не хвалю.

– То есть работает только метод "кнута", а что с "пряниками"?

- Я всегда считала, что "пряник" – это финансовая составляющая, которая позволяет жить с определённым комфортом.

– То есть Вы излишне строги?

– Экспериментальная работа – та, которую бесполезно делать по принуждению. Хотя, к каким-то действиям, всё-таки надо принуждать, к примеру, поработать над текстом. Какой бы я строгой не была, меня в институте ругают, что я со своими аспирантами вожусь как с детьми. Я всё-таки не авторитарный руководитель, стараюсь, чтобы мои аспиранты не потеряли интерес к исследовательской работе.

– Вы разделяете в себе качества руководителя, наставника и простые человеческая качества?

 У меня не получается. Со студентами, правда, я более строга. Если им дать слабину, то они это чувствуют и перестают напрягаться с учёбой.

– Студенты сегодня и студенты вчера – разные?

– Сколько я работаю, студенты всегда одинаковые. Из потока всегда есть 10–15 процентов, с которыми очень приятно работать, заинтересованные ребята. Глаза у них горят, им всё интересно, они спрашивают, вникают в суть.

– Что заставляет с утра торопиться на работу?

- Те задачи, которые передо мной стоят. Я с удовольствием иду на работу, и с удовольствием домой.

– Что, на Ваш взгляд, нужно, чтобы не потерять интерес к своей деятельности?

 – Любопытство, всегда. Что там есть, что там происходит, какие процессы? Влечёт именно к научной работе. Мне вот неинтересна чисто бумажная деятельность.  А каждый Ваш исследовательский день отличается от предыдущего?

 Да, конечно, работа над экспериментом идёт всё время, постоянно. Каждое новое соединение, которое мы изучаем, всегда необычное, интересное, завораживающее.

– Как выглядят ваши образцы? Их можно увидеть, пощупать?

– Да, конечно. Образец примерно 2 мм в диаметре и высотой примерно 3 мм. Мы образец готовим, помещаем в ампулу, а уже ампулу в резонатор, получаем спектры магнитного резонанса, анализируем их.

 – Почему Вам так важно получить результат своей деятельности?

– Когда я работаю над образцами, я знаю, что в реальности, в практику, реально в человеческую жизнь может войти только примерно один процент – этот образец могут использовать для создания, скажем, неких приборов. Но, полагаю, что мой научный результат всё-таки должен давать вклад в будущее. Поэтому я работаю со студентами и очень это дело люблю.

– Чувствуете ли себя, скажем, при новом научном достижении Марией Склодовской-Кюри?

– Нет, конечно! Это была совершенно потрясающая женщина, проработала несколько лет гувернанткой, чтобы накопить деньги на обучение в Сорбонне, жила на чердаке, когда училась в Сорбонне. Да ещё в то время права женщины были сильно ограничены. Её научный результат действительно сильно изменил жизнь всего человечества.

– За что себя можете похвалить?

– Упс! Не знаю. Я больше думаю над тем, что я сделала неправильно и как можно всё поправить. Я очень критична к себе. Если ты что-то хочешь сделать и сделать хорошо, то не надо себя жалеть. И если дашь себе некоторую поблажку – то ничего не получится.

– Вы не только учёный, но и мама. Как удаётся совмещать науку и семью?

– Плохо совмещаю. Мы с мужем увлечённые наукой, мыслим в одном направлении. И он всё понимает. Если мне надо уехать в командировку, он спокойно берёт управление семейным кораблём и детьми на себя. И ни разу я от него ни слова, ни полслова не слышала, чтобы он возмутился, что, мол, я бросаю его одного с детьми. Надо, так надо! Как-то я была в командировке два месяца, а ребёнку было 2.5 года, и он справился! Он считает, что раз есть дети, то он, как папа, должен ими заниматься! У него никогда не было, что дети это только чисто женское. Дети ведь как трава не растут! Я была уверена, что он их никогда не бросит голодными. Мы наших дочек очень любим, а они вертят папой, как хотят (улыбается).

– Муж не ревнует Вас к успеху?

 Нет. Он тоже занимается наукой, но он больше занимается техникой эксперимента.

- Чем Вы гордитесь?

 Что у меня двое детей. Горжусь дочерью, которая окончила МГУ с красным дипломом, хотя я отношение к этому имею не такое значительное.

– Ваши дети идут по Вашей протоптанной "физической" дорожке?

 Старшая – да. А младшая, она ещё в школе учится.
 Сейчас она увлечена тем, что с подружкой пишут какойто фантастический роман с элементами истории. Для нас это очень неожиданно.

– Трудно было отпустить старшую дочку в самостоятельную жизнь?

– Да, очень. Она у меня очень импульсивная, видит мир в ярких позитивных красках. А мир ведь не так доброжелателен, могут и обидеть.

– Профессия – физик, а в душе Вы лирик?

– Нет, пожалуй. Хотя я люблю искусство, оперу, балет. В театре отмечаю работу многих служб – подсветка, декорации, различные световые и видео эффекты. Я восхищаюсь тем, какими талантами обладают люди. Особенно в опере потрясает совместная работа композиторов, постановщиков, солистов, работа костюмеров. – В своей анкете Вы указали своё хобби: работа в профсоюзе. Прокомментируйте, пожалуйста!

– Я вхожу в Центральный совет Профсоюзов научных работников РАН и являюсь председателем Профкома КФТИ. Потому что, прожив несколько лет в состоянии "нет денег", я понимаю, что маленькая зарплата – это неправильно. И Профсоюз – это организация, которая должна быть все время настроена на увеличение выплат, финансирование науки, чтобы была достойная оплата труда и возможность проводить исследования.

Настоящая профсоюзная работа не должна быть связана только с раздачей новогодних подарков и путёвок. Она должна быть ориентирована на повышение качества жизни наших сотрудников. Как можно требовать хорошей работы от сотрудника, если получаемой зарплаты не хватает для оплаты квартиры, детского садика, питания?

В таком случае он будет искать подработку и тогда качество основной работы может пострадать. Для меня лозунг, которого я придерживаюсь - "Работающий человек не должен быть нищим" – заставляет стремиться изменить ситуацию, надо в корне менять систему оплаты труда. Поэтому я и в Профсоюзе. Хожу на заседания, изучаю досконально юридическую базу, именно для того, чтобы сдвинуть в лучшую сторону эту ситуацию, ведь зарплаты и оклады в принципе не должны быть низкие. Когда меняется тарифная сетка, её согласовывают с Профсоюзами, и я всегда отстаиваю, чтобы самые низкие ставки повышались на более серьёзные суммы – на 1000-2000 рублей, обосновывая, почему это надо сделать! Надо просто лицом к людям повернуться. Я выступаю за то, чтобы должна быть зарплата достойная, чтобы человеку не надо было бы копить полгода деньги на то, чтобы купить сапоги, чтобы каждый мог содержать ребёнка на свою зарплату.

- Удачи Вам на профессиональном и общественном поприще! Большое спасибо за беседу!

В современной науке есть некоторая градация на мужские и женские специализации. Но человеческий мозг не имеет гендера! И как признаётся Рушана Михайловна: "Физика – эта та наука, любовь к которой у меня в генах".

# Они говорили: "У тебя ничего не получится": есть ли будущее у углеродных нанотрубок<sup>3</sup>

"Татар-информ" продолжает знакомить читателей с молодыми татарстанскими учёными. О том, когда наши зимние дороги получат подогрев, бетон – упрочнение, а углеродные нанотрубки будут стоить как сажа, в интервью нашему изданию рассказал младший научный сотрудник Казанского физико-технического института КазНЦ РАН Ранис Гарипов.

 Ранис, прежде всего интересно узнать, как применение углеродных нанотрубок может улучшить нашу повседневную жизнь.

– Если речь о повседневности, то прежде всего их можно использовать в создании греющих материалов и покрытий. Самый простой пример здесь, хотя он и из разряда фантастики, – асфальт с нанотрубками. В зимнее время на такой асфальт подаётся потенциал, он нагревается, и снег и лёд тают.

#### – Почему из разряда фантастики? Потому что дорого?

– Во-первых, это пока довольно сложно сделать. А во-вторых, да, дорого. Но тоже пока. С каждым годом стоимость нанотрубок меняется, появляются новые производители с более дешёвым предложением, и в итоге мы можем прийти к тому, что они будут стоить как углеродная сажа.

Просто тут есть ещё такой момент, что цена на них очень сильно зависит от спроса. Производства пока не совсем готовы переходить на новые технологии.

#### - В России или в мире в целом?

– В мире. Постепенно переходят, оценивают, как это работает, но так, чтобы запускать в производство... Например, немецкая компания "Байер" в своё время построила завод по производству углеродных нанотрубок, но потом закрыла его. Не смогла обеспечить объём продаж.

#### – А почему их не покупают?

– Потому что у потенциального покупателя уже есть готовое производство, работающие технологии. Потратить даже час времени, чтобы провести эксперимент, означает для него крупные убытки. То есть к нему надо приходить не с материалом, а с уже с готовым технологическим



Младший научный сотрудник Казанского физико-технического института КазНЦ РАН Ранис Гарипов. Фото: © Салават Камалетдинов.

решением, актами промышленных испытаний: вот, всё проверено, всё работает, достигается положительный экономический эффект.

В нашем институте был подобный пример. Один кирпичный завод захотел улучшить качество производимого кирпича и обратился к нам. Мы придумали, как вводить нанотрубки в глину во время самого производства, не нарушая принятый у них технологический процесс, и получили пробную партию кирпича. Эффект оказался немного ниже, чем ожидали мы и производители. Для увеличения эффекта требовалось проведение дополнительных исследований. Но, обсудив стоимость таких модификаторов с нанотрубками и оценив, насколько подорожает кирпич, пришли к выводу, что это невыгодно. Кроме того, мы работаем в условиях лаборатории и не занимаемся производством, поэтому не смогли бы обеспечить нужный объём модификатора по той стоимости, которая устроила бы заказчика.

#### - А сами углеродные нанотрубки ваш институт не изготавливает?

 В лаборатории есть установки для синтеза нанотрубок в небольших количествах для научных целей, но этого

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Татар-информ. 16 сентября 2023 года. https://www.tatar-inform.ru/news/ oni-govorili-u-tebya-nicego-ne-polucitsya-est-li-budushhee-u-uglerodnyxnanotrubok-5919639.

количества редко хватает на проведение полноценных экспериментов.

В основном мы только изучаем свойства углеродных нанотрубок и их возможное применение. Например, вводим в полимеры и, меняя их концентрацию, получаем композиционные материалы с заданной величиной электрического сопротивления.

#### - То есть вы сами их покупаете?

– Да. Правда, уже давно не покупали, но, когда делали это последний раз, на российский рынок как раз пыталась зайти одна южнокорейская компания с многостенными нанотрубками. Такие нанотрубки по сравнению с одностенными менее прочные и менее электропроводящие. Тогда нам удалось купить нанотрубки с очень большой скидкой, кажется, по шесть рублей за грамм.

– А в России нанотрубки производят?

 Да, в Тамбове есть компания, выпускающая целую линейку многостенных нанотрубок. С ними мы тоже экспериментировали.

А одностенные стоят уже на порядок дороже. Самые дешёвые, по 500–600 рублей за грамм, мы нашли в то время у компании из Новосибирска. Насколько мне известно, она уже не работает в России. У остальных производителей ещё дороже, причём намного.

#### – Если в двух словах, то в чём преимущества нанотрубок перед той же сажей, то есть техническим углеродом?

Нанотрубки более прочные и более электропроводящие. То есть можно взять любой полимер-диэлектрик, добавить туда углеродные нанотрубки или сажу и получить токопроводящий композиционный материал. Но в отличие от сажи нанотрубок потребуется значительно меньшее количество.

Самый элементарный пример применения – антистатические полы. Как они обычно делаются? Протягивается заземляющая медная сетка, которая заливается или покрывается токопроводящим материалом из полимерных смол, в основном с углеродной сажей или графитом, и далее финишный слой. Если в полимерную смолу вместо сажи или графита добавить углеродные нанотрубки, то можно добиться уменьшения расхода смолы за счёт сохранения изначальной вязкости.

Кроме того, мы, например, изготавливаем токопроводящий филамент – пластиковую нить – для 3D-принтера. В основном их делают из полимеров-диэлектриков, но есть и проводящие филаменты – с сажей или металлическими частицами. В случае с сажей электрическое сопротивление оказывается очень высоким. А филаменты с металлическими порошками очень быстро стачивают сопло принтера, ту часть, откуда выходит пластик. В случае же применения углеродных нанотрубок получается нечто среднее: и сопло стачивается не так сильно, и электропроводность намного выше, чем при применении углеродной сажи.

#### – Какие ещё области применения могут быть у УНТ?

Их достаточно много, и чем дальше, тем становится больше. Но сначала закончу с греющими материалами. Более реально, чем в асфальте, применять нанотрубки при изготовлении водопроводных труб с проводящей наружной частью либо использовать токопроводящее покрытие для водопроводных труб и путём подачи напряжения нагревать трубы, чтобы вода в них не замерзала. Это актуально для частных домов как замена греющих кабелей.

Ну и, конечно, упрочнение конструкционных материалов. Наша лаборатория ещё до моего прихода в физтех проводила совместные эксперименты с КГАСУ. В бетон вводились специальным образом обработанные нанотрубки и исследовались прочностные свойства такого материала. Так вот, прочность этого бетона после первого дня отверждения была такой же, как у бетона без нанотрубок на седьмой день.

– Бетон не заливают, кажется, при температуре минус пять и ниже, иначе возникают проблемы со схватыванием. Может быть, и в этом помогут нанотрубки?

 Теоретически могут и помочь. Нанотрубки после обработки же не просто "плавают" в бетоне. Путём обработки создаются активные химические центры на поверхности нанотрубок, которые служат центрами кристаллизации в бетонной смеси.

– Допустим, скорость отверждения увеличивается. Но ведь такой бетон, наверное, нужно испытывать годами? Может, быстрее он не только твердеет, но и разрушается?

– Да, и тут мы опять возвращаемся к вопросу о промышленном применении. На сегодня у нас недостаточно испытаний, всё пока делается в лабораториях в виде экспериментов. Но ожидается, что такие конструкции будут более долговечными.

Ещё углеродные нанотрубки можно использовать для экранирования. Например, из них можно печатать на 3D-принтере корпуса устройств, на которые критично влияют помехи. Или добавить нанотрубки в краску и покрыть ей стены, что тоже должно обеспечить экранирование электромагнитного излучения в помещении.

Нанотрубки можно использовать в мемристорах – ячейках энергонезависимой памяти с высоким быстродействием и плотностью записи информации. Уже проводятся соответствующие эксперименты. Это дело будущего, но, скорее всего, не такого уж отдалённого.

Была ещё одна интересная идея – использовать нанотрубки для эффективной доставки лекарств в человеческом организме. Но данное направление ещё тоже плохо исследовано, и некоторые опасаются, что нанотрубки могут повредить клетки организма.

– Это к вопросу о минусах, которые, как известно, есть у любой технологии. Я читал, что нанотрубки могут попадать в дыхательные пути вместе с воздухом, и если одностенные безвредны, так как выходят через поры в грудной стенке, то длинные многостенные не выходят, становятся токсичными и могут вызывать патологии.

 Да, всё это ещё исследуется. В каких-то работах утверждается, что нанотрубки нетоксичны. Все они имеют сертификаты соответствия, и каждый производитель это упоминает.

С другой стороны, чтобы ввести углеродные нанотрубки в материал так, чтобы они распределились равномерно, их надо как-то обработать. И когда мы их обрабатываем, нейтральные нанотрубки становятся условно активными, то есть способными образовывать химические связи. И неизвестно, как такие нанотрубки будут воздействовать на организм. Какие будут вредны, а какие нейтральны или безвредны.

– Резюмируя, направление УНТ перспективное, но...

 Но при этом есть ещё много вопросов, которые надо продумать, и проблем, которые нужно решить.

– Скажем, через десять лет нанотрубки будут иметь массовое применение?

 Это возможно. А в некоторых специфичных областях, где это востребованно, внедрение может произойти намного быстрее.

– Сколько лет вы занимаетесь этим направлением?

– Семь лет. В 2016 году я окончил Казанский государственный энергетический университет и с июля уже был младшим научным сотрудником в КФТИ. Тогда наша лаборатория занималась исследованием возможности применения углеродных нанотрубок в литий-ионных аккумуляторах и в водородной энергетике, даже выигрывала крупные гранты. А новым направлением стали как раз электропроводящие композиционные материалы.

У меня было инженерное образование, то есть с точки зрения фундаментального образования нужно было ещё хорошенько подтянуть уровень знаний. Пришлось изучать много литературы и, так как направление было новым, много экспериментировать. Например, те методики, которые применялись для упрочнения бетона, не работали в случае полимеров, где совершенно другие концентрации, другие методы, которые мы постепенно развивали. В общем, совершенствовали методику, изучали литературу, добавляли свои идеи и подходы. – Вы сказали, у Вас инженерное образование. Какое именно?

 – Электроника и наноэлектроника. Электронные приборы и устройства, светодиоды и так далее.

#### – А как именно Вы попали в КФТИ?

– В 2015 году я задумался о поступлении в аспирантуру. В это время я уже занимался экспериментами на кафедре, писал статьи и участвовал в конференциях. Но в КГЭУ не было бюджетных мест, и я стал искать альтернативу. В этом мне помог профессор, на тот момент заведующий кафедрой физики Вадим Матухин. Он рассказал о физтехе и о перспективном направлении, которое развивают Наиль Сулейманов и Сергей Хантимеров.

Недолго думая, решил познакомиться с Наилем Муратовичем, заведующим лабораторией физики углеродных наноструктур и композитных систем КФТИ. На встречу подготовил краткую информацию о себе, о своих публикациях и достижениях. После этого начал приходить сюда в свободное время и проводить эксперименты совместно с Сергеем Мансуровичем, до поступления в аспирантуру КФТИ успел выступить с новыми результатами на семинаре института и на международной научной конференции. Как-то так я и оказался здесь.

 Это обычный, нормальный путь для человека, который хочет заниматься наукой?

– Я считаю, что это один из правильных путей. Я загодя сознательно определился, куда и к кому хочу пойти и чем хочу заниматься. Также один из правильных путей – это когда студент занимается научной деятельностью в институте и после защиты диплома продолжает развивать свою тематику в аспирантуре, в идеале под руководством того же научного руководителя.

– А когда Вы в принципе решили стать учёным?

– В детстве я хотел быть археологом, но ближе к пятому классу начал понимать, что археология, наверное, не совсем моё. Хотелось заниматься такой наукой, где можно создавать что-то новое.

В принципе, я был довольно целеустремлённым. Когда учился на втором курсе энергоуниверситета, как-то встретился с друзьями в Азнакаеве – я оттуда родом. Они младше меня на два-три года и ещё не успели поступить в вуз. Мы заговорили о повышенной стипендии, и я сказал, что планирую заняться научными исследованиями, выступать на конференциях и публиковать статьи. И первая моя цель – это повышенная стипендия. Друзья мне сказали: "У тебя не получится". Проходит полгода, я получаю повышенную стипендию.

Через несколько лет встречаемся опять, гуляем, обсуждаем, и речь заходит о стипендии Президента России по приоритетным направлениям экономики. Я говорю, что планирую подать на неё документы. Неподалёку стоял мужчина, который это услышал и сказал: "Парень, у тебя ничего не получится". В итоге институт оканчивал с этой стипендией.

#### – А какая там сумма?

 Кажется, около 16 тысяч рублей. Это с учётом того, что добавлял институт.

Проходит ещё какое-то время, и мы с теми же друзьями обсуждаем планы на будущее. Я говорю, что подумываю начать искать руководителя и идти в аспирантуру. Друзья мне: "Да что там делать?!" Объясняю, что мне интересно. И опять-таки недалеко стоял мужчина, уже другой, который сказал: "Парень, у тебя ничего не получится". Я, соответственно, поступил.

Через некоторое время мы снова встретились в Азнакаеве, я начал говорить, что моя следующая цель – стать кандидатом наук. Ну и снова рядом стоял мужчина, который сказал всё ту же фразу. И вот в этом году я готовлюсь к защите диссертации.

- Сколько вам лет?

- 31 год.

#### - Нормально для кандидатской?

– На самом деле, могло быть и быстрее. Но я пришёл в новую тематику, в которой почти ничего не знал. Кроме того, в физтехе высокие требования к научной активности. Публикации должны быть в международных журналах, которые входят в WoS и Scopus, и чем высококачественнее журнал, тем лучше. Кроме того, для некоторых моих экспериментов требуются чуть ли не тысячи образцов, каждый из которых тщательно исследуется. В итоге получается один график, который анализируется. И даже этого графика недостаточно для хорошей статьи, поэтому исследования образцов проводятся дополнительно.

Например, мы провели очень интересный эксперимент. Взяли одностенные углеродные нанотрубки, обработали их разными способами, прежде чем ввести в полимер, исследовали, как обработка повлияла на структуру и фазовый состав нанотрубок и как это влияет на электропроводность композиционного материала. Оказалось, что в зависимости от того, как мы обрабатываем нанотрубки, электропроводность по сравнению с необработанными может как улучшаться, так и ухудшаться. Это был интересный результат, и, конечно же, он имеет практическую значимость.

# - Какое время занимает сбор тысячи образцов для эксперимента?

Два года назад я всё лето только этим и занимался.
 Пока шёл эксперимент, обрабатывал и анализировал дан-

ные предыдущих экспериментов. Параллельно умудрился исследовать данные образцы и другими методами.

#### – Вы общаетесь с другими молодыми учёными?

– Общаюсь в советах молодых учёных и специалистов нашего физтеха и Федерального исследовательского центра КазНЦ РАН, в который входят несколько институтов. В первом я заместитель председателя, а в ФИЦ – член совета. Кроме того, в самом физтехе мы всегда помогаем друг другу по мере возможностей. Очень часто можно договориться о помощи в проведении эксперимента. Также всегда есть возможность познакомиться с другими молодыми учёными на научных конференциях, форумах, семинарах.

#### – То есть это работающие, полезные структуры?

– Да. Когда аспиранты приходят в институт, для них это новое место, они не знают, чем лучше заняться. Я считаю, что совет молодых учёных должен стимулировать их развитие, в том числе через проведение разных мероприятий. У нас в институте есть именные премии, и, чтобы за них побороться, молодые учёные и аспиранты выступают, представляют свои работы. К аспирантам могут приравниваться студенты из других институтов, которые у нас работают. Это некий финансовый стимул для молодых людей.

Есть ещё гранты физтеха. Здесь молодые учёные и аспиранты опять-таки могут представить свои работы, рассказать, какими исследованиями будут заниматься на следующий год. И тоже получить небольшое финансирование.

Какие от этого плюсы? Более взрослое поколение узнаёт о новых сотрудниках, которые у нас появились. А новые сотрудники, получая вопросы из зала, начинают определяться, в каком направлении двигаться. Организацией этих мероприятий занимается как раз совет молодых учёных. В любой научной конференции, которую проводит ФИЦ или физтех, задействованы молодые сотрудники и совет молодых учёных. В моём случае это организация технической части конференций, выступлений академиков из другого города или иностранных учёных.

#### Ваша отрасль науки может развиваться полноценно без международных связей?

– Я считаю, что нет. Как и любая другая отрасль. Вопервых, есть эксперименты, которые невозможно провести в России из-за отсутствия технических возможностей. Тогда нужно договариваться с зарубежными коллегами о совместной работе, которая принесёт пользу и России, и их стране. Но тут следует учитывать тематику исследований.

Во-вторых, развитие науки предполагает получение новых знаний. А если ваше знание не новое, а уже известный в международном научном сообществе факт? Поэтому и нужно знать, что там происходит. Иначе вы будете изобретать велосипед второй раз, а то и пятый, десятый. Казалось бы, можно поискать статьи по тематике, но то, что нужно, находится не всегда, и даже если найдёшь, можно остаться с ещё большим количеством вопросов в голове. Чтобы решить их, нужно связаться с автором зарубежной статьи. В этом плане очень важны международные научные конференции, на которых можно услышать совершенно новые результаты и оценить тенденции развития тех или иных направлений исследований.

В общем, я считаю, что любая научная отрасль не может развиваться без международного сотрудничества. Государство это тоже понимает, и поэтому существуют мегагранты, в рамках которых для исследований и разработок привлекаются ведущие зарубежные учёные. Кроме того, в Российском научном фонде есть гранты на осуществление исследований совместно с зарубежными научными группами.

# Экономику поднимет наука<sup>4</sup>

"Наша экономика поднимется на базе новых научных разработок", – уверенность в этом Председатель Госсовета Татарстана, действительный член Академии наук РТ Фарид Мухаметшин выразил сегодня на открытии в Казани Недели науки. Это один из наиболее значимых форумов для представителей научной общественности, учёных, работающих в области спиновой физики, химии и спиновых технологий, а также использующих в своих исследованиях методы магнитного резонанса. Неделя науки, или Каzan Science Week, проходит в Казани с 25 по 30 сентября, в ней также участвуют исследователи и специалисты из крупных компаний из регионов России, стран Азии и Европы.

В рамках форума запланирована церемония вручения Международной премии им. Е. К. Завойского, учреждённой в 1991 году при поддержке Правительства Татарстана, сообщает пресс-служба Госсовета.

"Сегодня в столице нашей республики, крупном научно-промышленном центре страны, на родине электронного парамагнитного резонанса мы даём старт череде замечательных научных событий, связанных с изучением этого фундаментального физического явления", – отметил Фарид Мухаметшин, обращаясь к гостям и участникам форума.

Глава парламента напомнил, что указом Президента России Владимира Путина 2022–2031 годы в России объявлены Десятилетием науки и технологий, а в Татарстане 2024 год объявлен Раисом РТ Рустамом Миннихановым Годом научно-технологического развития. "Реализацию данной инициативы считаем важнейшим приоритетом и намерены содействовать этому на всех уровнях", – подчеркнул Фарид Мухаметшин.

По его словам, в Татарстане действует широкий спектр поддержки научной сферы – гранты и стипендии,



научные премии, конкурсы, корпоративные программы. "Ежегодные затраты по данной статье превышают отметку 20 миллиардов рублей – это серьёзная цифра! Как результат, в соответствующем Национальном рейтинге научно-технологического развития субъектов Федерации наша республика входит в пятёрку лидеров. Это весомая заслуга 13 тысяч татарстанских учёных, из которых около 60 процентов – молодёжь", – заявил глава парламента.

Он отдельно обратился к молодым учёным и студентам, которые присутствовали в зале. "Мне приятно видеть, что в зале собралось так много молодых людей, будущих учёных, ведь именно ваша научная деятельность играет исключительную роль для развития экономики Татарстана", – сказал Фарид Мухаметшин.

Председатель Госсовета подчеркнул, что в такой республике, как Татарстан, с её многовекторной экономикой и развитой промышленностью очень востребованы новые научные разработки, которые нужно эффективно внедрять в практику производств.

В церемонии открытия Недели науки приняли участие вице-президент Академии наук Татарстана Вадим Хоменко, академик РАН Кев Салихов, директор Казанского научного центра РАН Алексей Калачёв, депутаты Госсовета Римма Ратникова и Эдвард Абдуллазянов.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Газета Республика Татарстан. 25 сентября 2023 года. https://rt-online. ru/ekonomiku-podnimet-nauka/

# Мухаметшин вручил премию Завойского профессору из Новосибирска<sup>5</sup>

Сегодня, в преддверии дня рождения выдающегося физика Евгения Завойского, в Академии наук Татарстана прошло вручение Международной премии его имени. Она присуждается ежегодно, начиная с 1991 года, при поддержке Правительства РТ за выдающийся вклад в применение или развитие электронного парамагнитного резонанса – явления, открытого в Казанском университете. В этом году, согласно решению Международного комитета по присуждению премии им. Е. К. Завойского, обладателем одной из значимых наград в области электромагнитного резонанса стала директор Новосибирского института органической химии Сибирского отделения РАН профессор Елена Багрянская. Научным сообществом были отмечены



её достижения в области применения передовых методов ЭПР для изучения молекулярных макросистем, содержащих электронные спины. Диплом и медаль лауреата Елене Багрянской вручил Председатель Госсовета РТ, действительный член Академии наук РТ Фарид Мухаметшин. Он сказал: "Наряду с другими "именными" казанскими премиями, премия имени Завойского призвана содействовать дальнейшему развитию мировой науки, поощрять учёных за выдающиеся труды, открытия и изобретения. Значимой целью также считаю увековечение памяти наших выдающихся учёных, представителей признанных казанских научных школ, в число которых, безусловно, входит и советский физик-экспериментатор, Герой Социалистического Труда Евгений Завойский". Как отметил Фарид Мухаметшин, сегодня интересы реального сектора и фундаментальной науки в Татарстане обеспечивают 127 научных учреждений, в том числе 38 вузов. Работает Казанский научный центр РАН, объединяющий семь крупных исследовательских подразделений, в число которых входит и КФТИ им. Е. К. Завойского. Вручение Международной премии им. Е. К. Завойского проходит в рамках Казанской недели науки, старт которой был дан вчера.

# Залог успешного будущего<sup>6</sup>

"Меня поразило, насколько руководство Татарстана понимает важность науки, – призналась лауреат премии имени Е. К. Завойского 2023 года Елена Багрянская. – Здесь действительно очень поддерживают учёных, в том числе молодых. Это залог успешного будущего региона". Торжественная церемония вручения премии прошла во вторник в Академии наук республики. Напомним: эта международная премия была учреждена в Татарстане в 1991 году по инициативе казанского профессора-физика, члена РАН Кева Салихова и была поддержана Правительством республики и мировым научным сообществом. Пять тысяч евро, диплом и медаль ежегодно вручаются кому-то из учёных со всего мира за выдающийся вклад в применение или развитие электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в любой области науки. Это дань памяти выдающемуся казанскому учёному Евгению Завойскому, который в 1944 году в лаборатории КГУ открыл явление электронного парамагнитного резонанса – уникальный

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Газета Республика Татарстан. 26 сентября 2023. https://rt-online.ru/ muhametshin-vruchil-premiyu-zavojskogo-professoru-iz-novosibirska/

 $<sup>^6</sup>$ Газета Республика Татарстан. 27 сентября 2023 года. https://rt-online. ru/zalog-uspeshnogo-budushhego/

метод исследования различных структурно-динамических свойств веществ на молекулярном уровне.

Исследования на основе ЭПР применяются в разных сферах науки и жизни – физике, химии, сельском хозяйстве, медицине. Профессор Елена Багрянская, директор Новосибирского института органической химии Сибирского отделения РАН, как говорится в официальном пресс-релизе, получила премию за разработку новых подходов к измерению структуры и функций ДНК и РНК, применение ЭПР-спектроскопии для исследования сложных человеческих комплексов белков с нуклеиновыми кислотами и рибосомами.

"В нашем академгородке на основе открытия Евгения Завойского развивается импульсная ЭПР-спектроскопия, – поясняет лауреат. – Она помогает, например, расшифровать белки, даёт возможность посмотреть, как лекарство взаимодействует с протеинами, в какое место организма оно направляется. Мои исследования могут помочь в понимании механизмов болезней". Премию Елене Багрянской вручал Председатель Госсовета Татарстана Фарид Мухаметшин. Он поприветствовал её от имени Раиса и Правительства республики и отметил, что продвижение науки и подготовка грамотных научных кадров всегда имели особое значение для нашего региона. Глава парламента также выразил признательность учёным Татарстана за то, что, несмотря на сложности нынешнего времени, они своими разработками помогают республике сохранять на должном уровне экономику. Он напомнил, что следующий год в республике объявлен Годом научно-технологического развития.

"Нам важны и фундаментальные исследования, и их коммерциализация, – обратился он к учёным. – Ведь за короткий срок России необходимо обеспечить технологический суверенитет, импортозамещение, независимость производства критически важной для нас продукции".

# Пресс-конференция "Итоги Недели науки "Kazan Science Week" и её значение для Республики Татарстан"<sup>7</sup>

В пресс-конференции приняли участие: директор ФИЦ КазНЦ РАН, член-корреспондент РАН А. А. Калачёв, академик РАН К. М. Салихов, директор Новосибирского института органической химии СО РАН, лауреат премии имени Е. К. Завойского Е. Г. Багрянская и руководитель КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН С. М. Хантимеров.

Участников пресс-конференции попросили рассказать о том, какие мероприятия проходили на Неделе науки города Казани, какое значение она имела для РТ, и поделиться своими впечатлениями.

А. А. Калачёв: В Казани в этом году впервые проходит Неделя науки – это крупное международное событие, в рамках которого одновременно проводится три крупных мероприятия – вручение международной премии имени Завойского, конференция "Современные достижения парамагнитного резонанса" и конференция "Спиновая физика, спиновая химия и спиновая технология". Конференция "Спиновая физика, спиновая химия и спиновая технология" проводится раз в четыре года в разных городах, в 2011 году в Казани. Кроме того, в рамках Недели науки проходило вручение молодёжной премии имени Завойского.

Мы очень рады, что эти три крупных мероприятия позволяют привлечь внимание к науке со стороны общественности, поддержать международные контакты. Не все из иностранных участников могут приехать, но, тем не менее, они имеют возможность делать доклады онлайн, что позволяет сохранить высокий уровень мероприятий.

Хочется сказать большое спасибо Правительству Республики Татарстан, которое на протяжении уже многих лет поддерживает и Международную премию Завойского, и конференцию "Современные достижения парамагнитного резонанса", и очень хорошо поддержало Неделю науки.

К. М. Салихов: У меня очень хорошее впечатление о Неделе Науки. Казань является родиной электронного парамагнитного резонанса. Это открытие означает следующее. В природе есть много процессов, в которых проявляется, в каком состоянии находятся магнитные моменты электронов. Завойский разработал метод, позволяющий диагностировать состояние спина и, если мы хотим, управлять состоянием спина.

Уже сейчас спиновые технологии находят большое применение. Поэтому очень важно, что у нас проходит ежегодная конференция "Современные достижения парамагнитного резонанса". На этой конференции представлены исследования лучших учёных в области электронного парамагнитного резонанса из ведущих центров страны – Казани, Новосибирска, Москвы, Санкт-Петербурга. То есть это была очень представительная встреча и, насколько я

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Пресс-конференция организована АО "Татмедиа" 29 сентября 2023 года. https://www.youtube.com/live/ZdQqWjA-0j0?si=VxtYsflF3oh2aCMi

НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ



Алексей Алексеевич Калачёв



Кев Минуллинович Салихов

понимаю, участники конференции были удовлетворены качеством проведённых дискуссий.

Дискуссии прошли очень плодотворно. В этой конференции приняли участие около десяти учёных "первого класса" – те, кто составляет передовой отряд мировой науки. Они прочитали пленарные лекции онлайн. Были профессора из США, Японии, Швейцарии, Израиля, Китая. Успех конференции не случаен. В Казани – замечательные глубокие научные традиции, Казань – большой научный центр. Это проявляется во всём – как общество воспринимает учёных, как руководство республики проявляет интерес к работе учёных, и нас, учёных, это вдохновляет. Если ты чувствуешь, что на тебя смотрят с надеждой, у тебя всё получится!

У нас в республике вручается много премий за достижения в науке. Премия имени Завойского признана всеми ведущими организациями в области парамагнитного резонанса. В этом году на премию претендовало 17 учёных, двое из них – из России (Новосибирск и Санкт-Петербург). Елена Григорьевна Багрянская была избрана единогласно.

**Е. Г. Багрянская:** Сейчас проходит конференция в Японии, где у меня должен был быть пленарный доклад и где я являюсь членом оргкомитета, но я отказалась от участия в этой конференции, так как премия Завойского – это очень престижная премия и такой её сделал Кев Минуллинович Салихов, а так же правительство Республики Татарстан.

ЭПР был открыт в 1944 году Завойским, в Казани, и очень важно, что удалось учредить такую премию.

Моя работа заключается в том, чтобы развивать метод ЭПР дальше и применять его для решения практически важных задач – например для исследования реакций в синтезируемых полимерах, для исследования структуры и функций биополимеров – для изучения взаимодействий между собой протеинов, белков и нуклеиновых кислот.

Оказывается, этот метод черезвычайно эффективен в применении к таким задачам, он актуальный и важный.

Проходящая конференция – безусловно очень высокого уровня, на ней сделали доклады известные учёные из разных стран и, кроме того, присутствовало очень много молодых людей, которые смогли увидеть тот уровень какого достигла в настоящее время наука.

Я очень благодарна правительству Татарстана, на меня большое впечатление произвело то, насколько здесь уважительно относятся к науке, понимают, что развитие



Елена Григорьевна Багрянская



Сергей Мансурович Хантимеров

промышленности в России невозможно без тесной связи с наукой.

С. М. Хантимеров: В рамках Недели науки проводится также и школа молодых учёных по магнитному резонансу - как эстафета передачи знаний от старшего поколения к подрастающему. Если говорить о поддержке молодых учёных, то, безусловно, и правительство страны, и правительство нашей республики уделяет большое внимание как науке в целом, так и молодым учёным в частности. Если говорить о научной поддержке, то, например, в Российском научном фонде появляется всё больше конкурсов, в которых могут принять участие не только маститые учёные с мировым именем, но также и молодые сотрудники, даже те, у кого ещё нет учёной степени. Ещё одной значимой мерой поддержки является национальный проект "Наука и университеты", в рамках которого создаются молодёжные лаборатории. То есть формируется лаборатория, в которой руководителем является молодой сотрудник, и не менее 70 процентов сотрудников – молодые учёные. Только в 2022 году в России было создано 207 таких лабораторий. В нашем Казанском ФИЦе создано девять таких лабораторий по абсолютно разным направлениям – физика, экология, фармакология, обработка скважин, а так же лаборатории гуманитарного профиля. Важно отметить, что если первоначально такие лаборатории создавались преимущественно под фундаментальные разработки, то в последние годы тренд немного сместился, то есть теперь акцент делается именно на потенциально прикладные разработки и одним из условий создания такой лаборатории является наличие индустриального партнёра, который обязуется внедрить разработку у себя на предприятии. Очень важно организовать мостик "наука – промышленность".

Ещё один из инструментов привлечения молодёжи в науку – это программа Фонда содействия инновациям "УМНИК" (Участник Молодёжного Научно-Исследовательского Конкурса). Инвестиционный венчурный фонд РТ софинансирует победителей этого конкурса, т.е. наши молодые учёные могут получить двойное финансирование своих научных разработок.

# Деньгами не оценить<sup>8</sup>

В рамках мероприятий Недели науки Kazan Science Week состоялось вручение Международной премии имени Е. К. Завойского за выдающийся вклад в области парамагнитного резонанса.

Лауреатом 2023 года стала директор Новосибирского института органической химии СО РАН Елена Багрянская. Она удостоена награды за разработку новых подходов к измерению структуры и функций ДНК и РНК, применение ЭПР-спектроскопии для исследования сложных человеческих комплексов белков с нуклеиновыми кислотами и рибосомами. Премию учёной вручил председатель Госсовета Татарстана Фарид Мухаметшин.

Электронный парамагнитный резонанс – физическое явление, открытое Е. К. Завойским в КГУ в 1944 году. Исследования на основе ЭПР применяются в разных

сферах науки и жизни: физике, химии, сельском хозяйстве, медицине и др.

– В нашем Академгородке на основе открытия Е. К. Завойского развивается импульсная ЭПР-спектроскопия, – пояснила лауреат. – Она помогает, например, расшифровывать белки, даёт возможность посмотреть, как лекарство взаимодействует с протеинами, в какое место организма оно направляется. Мои исследования могут помочь в понимании механизмов болезней.

Международная премия была учреждена в Татарстане в 1991 году по инициативе казанского физика, ныне академика РАН Кева Салихова после консультаций с международным сообществом ЭПР. Руководство Республики Татарстан всегда поддерживало эту премию.

Пять тысяч евро, диплом и медаль ежегодно вручаются учёному, российскому либо зарубежному, за выдающийся вклад в применение или развитие электронного парамагнитного резонанса в любой области науки. Лекция лауреата публикуется в журнале Applied Magnetic Resonance. Наполнение премии включает 1500 евро от издательства "Шпрингер" (Вена-Нью-Йорк) и 3500 евро от правительства РТ.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Газета Поиск/ 13 октября 2023 года. Автор: Татьяна Токарева. https:// poisknews.ru/wp-content/uploads/2023/10/poisk\_41\_20231013.pdf



# 2023 год в цифрах

#### Кадры (на 31 декабря 2023 г.)

#### Уволены

- 1. Павлов Д.П., м.н.с.
- 2. Петухов В.Ю., в.н.с.
- 3. Шмакова А.Л., м.н.с.
- 4. Чибирев А.О., м.н.с.
- 5. Шестаков А.В.
- 6. Соловаров Н.К.
- 7. Конов К.Б.

#### Приняты

- 1. Арсланов А.И., м.н.с.
- 2. Ахмеров Р.Ф., инженер-исследователь
- 3. Бегишев Е.М., м.н.с.
- 4. Гатауллина Р.М., м.н.с.
- 5. Исмаилова А.И., инженер
- 6. Кудрявцева Е.О., инженер-исследователь
- 7. Макарченко А.С., м.н.с.

#### Численность сотрудников

- Общая численность 158
- Молодых сотрудников до 35 лет (включительно) 30
- Научных сотрудников 119
- Действительных членов РАН 1
- Член-корреспондентов РАН 1
- Действительных членов АН РТ 2
- Член-корреспондентов АН РТ 1
- Докторов наук 20
- Кандидатов наук 54

#### Средний возраст сотрудников

- Докторов наук 69.45
- Кандидатов наук 50.24
- Без степени 43
- Общий 50.76

#### Публикации

• Статьи в журналах – 121

#### Финансирование (в тыс. руб.)

- 1) Общий объём 214988.77
  - Субсидии на финансовое обеспечение выполнения государственного задания из федерального бюджета 118691.76, в т.ч.:
    - на выполнение гос. задания 118257.31,
      в т.ч.: финансирование молодёжной лаборатории 9707.40
    - услуги по аспирантуре 434.45
  - Субсидии на иные цели 269.59, в т.ч.:
    - выплаты стипендий аспирантам 269.59
  - Российский фонд фундаментальных исследований 200.00, в т.ч.
  - компенсации расходов организации, необходимых для выполнения проектов РФФИ – 200.00
  - Российский научный фонд (РНФ) 78708.80
  - Академия наук РТ (региональные проекты региональный конкурс научных проектов РФФИ и РТ) 750.00
  - Договор пожертвования (для проведения конференции и вручения премии им. Е. К. Завойского) – 4036.10
  - Договора НИР 2040.40
  - Договор № 814/ОКЭДКСС (РЖД) на выплату з/п исполнителям – 9065.46
  - Прочие поступления 1534.81
- Средства во временном распоряжении (проекты РФФИ) без компенсации расходов, необходимых для выполнения проектов – 800.00

# Темы государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН, выполняемые КФТИ им. Е. К. Завойского

- "Развитие физических принципов квантовых оптических и спиновых технологий, спинтроники сверхпроводящих и магнитных топологических систем".
  Руководитель темы Калачёв А.А., д.ф.-м.н.
- "Фундаментальные основы молекулярного конструирования, физико-химического анализа строения и

функциональных свойств новых интеллектуальных систем и материалов для современных наукоёмких технологий в области биомедицины, катализа, энергетики, нано- и оптоэлектроники" (совместно с ИОФХ). Руководитель темы: Карасик А.А., д.х.н., соруководитель от КФТИ: Хантимеров С.М., к.ф.-м.н.

## Проекты, финансируемые на конкурсной основе

#### Конкурсы Российского научного фонда (РНФ)

"Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами"

- 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)
- Хайбуллин Р.И., к.ф.-м.н.: Разработка магнитных мемристоров на основе оксидных полупроводников с имплантированной примесью 3d-элементов (№ 22-19-00712)
- "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-П)
- Камашев А.А., к.ф.-м.н.: Исследование возможности управления сверхпроводящим током в конструкции спинового клапана на базе сегнетоэлектрической подложки (№ 21-72-10178)

 Хайрутдинов И.Т., к.ф.-м.н.: Минимизация процессов декогеренции спинов в твёрдых телах с помощью оригинальных импульсных последовательностей с произвольной формой импульсов (№ 22-72-10063)

"Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований международными научными коллективами" (совместно с Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований – БРФФИ)

- Гайнутдинов Х.Л., д.ф.-м.н.: Экспериментальный анализ механизмов и терапевтических перспектив имплантации мезенхимальных стволовых клеток при ишемическом инсульте мозга и повреждениях спинного мозга для коррекции баланса системы монооксида азота и активации репаративных процессов (№ 23-45-10004)
- Никифоров В.Г., к.ф.-м.н.: Апконверсионные температурные наносенсоры для биологических приложений (№ 23-42-10012)

"Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований международными научными коллективами" (DFG)

 Зарипов Р.Б., к.ф.-м.н.: Молекулярная и спиновая динамика в диметаллофуллеренах с одноэлектронной связью между металлами (№ 22-43-04424) цифры и факты

"Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований международными научными коллективами" (совместно с научным коллективом Республики Индия – DST)

 Ерёмина Р.М., д.ф.-м.н.: Двойные оксиды типа перовскита для производства термоэлектрической энергии (№ 22-42-02014)

"Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований малыми отдельными научными группами"

- Бухараев А.А., д.ф.-м.н.: Использование термоиндуцированного магнитоупругого эффекта для переключения намагниченности микрочастиц (№ 23-29-00085)
- Зарипов Р.Б., к.ф.-м.н.: Магнитные свойства парамагнитных примесей в кристаллах фторида бария (№ 23-22-00402)
- Тагиров Л.Р., д.ф.-м.н.: Легированный оксинитрид вольфрама – синтез, характеризация и исследование электрохромных свойств (№ 22-22-00980)
- Гумаров А.И., к.ф.-м.н.: Исследование спин-волнового резонанса в эпитаксиальных плёнках сплавов PdFe и PdCo с заданным профилем концентрации магнитной примеси (№ 22-22-00629)
- Нургазизов Н.И., к.ф.-м.н.: Микросенсоры на магнитоупругом эффекте для контроля механических напряжений в стрейнтронных устройствах (№ 22-29-00352)
- Гарифуллин И.А., д.ф.-м.н.: Исследование новых принципов работы сверхпроводящего спинового клапана (№ 22-22-00916)
- Чукланов А.П., к.ф.-м.н.: Прецизионные манипуляции апконверсиоными наночастицами при помощи сканирующей зондовой микроскопии (№ 23-29-00516)

"Проведение исследований на базе существующей научной инфраструктуры мирового уровня Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учёными, в том числе молодыми учёными"

 Ерёмина Р.М., д.ф.-м.н.: Магнитные структуры людвигитов (№ 23-72-00047)

# РНФ и Академия наук Республики Татарстан

 Салихов К.М., д.ф.-м.н.: Молекулярная модель протекторного действия дисахарида трегалозы на фотосинтетический аппарат в стрессовых внешних условиях (№ 22-23-20165)

# Конкурсы Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ)

 Жарков Д.К., к.ф.-м.н.: Разработка люминесцентных материалов на основе редкоземельных апконверсионных наночастиц для решения задач оптогенетики и биовизуализации (№ 20-52-04018)

# Договоры

- "Изменение локальных магнитных характеристик образцов единичных нанопроволок и нанопроволок в полимерной матрице методом магнитно-силовой микроскопии". Договор с ФИЦ "Кристаллографика и фотоника" РАН (рук. Бизяев Д.А.).
- 2. "Анализ прочности стенки обечайки, верхнего и нижнего донышка теплообменника". Договор с ООО СтройЭнерго (рук. Садчиков Ю.В.).
- 3. "Измерение кинетики восстановления фотоокисленного  $P_{700}^+$  и исчезновения анион-радикала филлохинона  $A_1^-$  методом ЭПР-спектроскопии в Q-диапазоне". Договор с МГУ НИИ ФХБ им. Белозерского (рук. Суханов А.А.).
- 4. "Исследование дуплексов олигонуклеотидов, спинмеченных рН-чувствительными нитросильными радикалами, а также их комплексов с энзимами методом ЭПР W-диапазона". Договор с НИОХ им. Н. Н. Ворожцова (рук. Суханов А.А.).
- "Прочностной анализ конструкции базового и оптимизированного двигателя КАМАЗ 667 в 3D постановке" Договор с ПАО "КАМАЗ" (рук. Садчиков Ю.В.).
- "Мониторинг коррозии трубопроводов и промыслового оборудования". Договор с ООО "Мастер кемикалз" (рук. Львов С.Г.).

# Публикации

- Amirov R.R., Akhmadiev Kh.A., Gaifutdinov A.M., Andrianova K.A., Shmelev A.G., Gatiatulin A.K., Zagidullin A.A., Milyukov V.A., Amirova L.M.: The interaction of triglycidyl phosphate with europium nitrate and properties of obtained metal-containing polymer // Materials Today Chemistry 29, 101464 (2023)
- Asatryan G.R., Shakurov G.S., Lyadov N.M., Hovhannesyan K.L., Petrosyan A.G.: Anti-site defects and trigonal center of holmium in Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ho<sup>3+</sup> crystal according to the results of wideband EPR spectroscopy // Optical Memory and Neural Networks **32**, Suppl. 3, S356–S361 (2023)
- Bazarov V.V., Begishev E.M., Valeev V.F., Nuzhdin V.I., Khaibullin R.I.: Optical characteristics of the near-surface layer of rutile implanted with cobalt ions // J. Appl. Spectroscopy 90, no. 4, 837–839 (2023)
- Begishev E.M., Vakhitov I.R., Lyadov N.M., Nuzhdin V.I., Valeev V.F., Bazarov V.V., Kuzina D.M., Khaibullin R.I.: Ferromagnetism and two magnetic phases in rutile (TiO<sub>2</sub>) implanted with cobalt ions: Effects of substrate temperature and orientation // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 87, iss. 3, 393–398 (2023)
- Boldyrev A.E., Zubaidullina L.S., Ziganshin M.A., Lyadov N.M., Klimovitskii A.E., Gerasimov A.V.: Dipyridamole delivery systems based on biomolecules for aerosol therapy // Pharm. Chem. J. 56 (11), 1496–1501 (2023)
- Chibirev A.O., Leontyev A.V., Garif'yanov N.N., Mamin R.F.: Conductivity and photoconductivity of Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>/ LaMnO<sub>3</sub> heterostructure // Ferroelectrics 605, iss. 1, 21–26 (2023)
- Chibirev A.O., Leontyev A.V., Salikhov T.M., Bannikov M.I., Mamin R.F.: Conductivity and photoresistance of the film heterostructure Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>/LaMnO<sub>3</sub>/Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> on MgO substrate // Ferroelectrics **605**, iss. 1, 15–20 (2023)
- Eremina R.M., Yatsyk I.V., Seidov Z.Y., Vagizov F.G., Shustov V.A., Badelin A.G., Karpasyuk V.K., Abdinov D.S., Tagiev M.M., Estemirova S.Kh., Krug von Nidda H.-A. : Magnetic Properties of La<sub>0.81</sub>Sr<sub>0.19</sub>Mn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0, x = 0.05) // Appl. Magn. Reson. 54, 449–461 (2023)
- Evsin A.E., Begrambekov L.B., Gumarov A.I., Vakhitov I.R., Yanilkin I.V., Tagirov L.R.: Study of hydrogen exchange between the Zr-1%Nb alloy and the gaseous ambient through the oxidized surface under ion and atomic irradiation // Vacuum 216, 112449, 1-11 (2023)
- Falin M.L., Latypov V.A., Korableva S.L.: Synthesis and magnetic properties of the Nd<sup>3+</sup> ion in the CsCaF<sub>3</sub> single crystal // Appl. Magn. Reson. 55, 443–449 (2023)
- 11. Gazizov M., Ivanova S., Khairullin R., Karimova R., Volkov M.Yu.: A new method for transformation of

dihalomethylarenes into aromatic aldehydes and acetals // Trends in Organic Chemistry 23, 73-80 (2023)

- Gumarova I.I., Mamin R.F.: Effect of oxygen vacancies on the electronic properties of the LaMnO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> heterostructure // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics 87, no. 4, 477–481 (2023)
- Gumarova I.I. (Piyanzina I.), Evseev A., Evseev K.V., Mamin R.F., Nedopekin O., Tayurskii D., Kabanov V.: Advantages of ferroelectrics as a component of heterostructures for electronic purposes: a DFT insight // Materials 16, 6672 (1–12) (2023)
- Gumarova I.I. (Piyanzina I.I.), Evseev K.V., Kamashev A.A., Mamin R.F.: *Ab initio* characterization of magnetoelectric coupling in Fe/BaTiO<sub>3</sub>, Fe/SrTiO<sub>3</sub>, Co/BaTiO<sub>3</sub> and Co/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures // Magnetism **3** (3), 215–225 (2023)
- 15. Gyrdasova O.I., Pasechnik L.A., Krasil'nikov V.N., Gavrilova T.P., Yatsyk I.V., Kuznetsova Yu.V., Kalinkin M.O., Kuznetsov M.V.: Sorption-oxidation mechanism for the removal of arsenic (III) using Cu-doped ZnO in an alkaline medium // Water Environment Research (in press) (2023)
- 16. Islamova L.N., Kalinin A.A., Shustikov A.A., Fazleeva G.M., Gaysin A.I., Shmelev A.G., Simanchuk A.E., Shalin N.I., Sharipova A.V., Babaeva O.B., Vakhonina T.A., Fominykh O.D., Khamatgalimov A.R., Mikerin S.L., Balakina M.Yu.: Push-pull chromophores with π-deficient benzoazine and π-excessive thiophene cores in conjugated bridge as sources of quadratic nonlinear optical activity of composite polymer materials and molecular glasses // Dyes and Pigments **216**, 111316, 1–14 (2023)
- Kalinin A.A., Islamova L.N., Sharipova S.M., Fazleeva G.M., Gaysin A.I., Shmelev A.G., Simanchuk A.E., Turgeneva S.A., Sharipova A.V., Mukhtarov A.S., Vakhonina T.A., Fominykh O.D., Mikerin S.L., Balakina M.Yu.: Quadratic nonlinear optical response of composite polymer materials based on push-pull quinoxaline chromophores with various groups in the aniline donor moiety // New J. Chem. 47, 2296 (2023)
- Kalinin A.A., Islamova L.N., Sharipova S.M., Fazleeva G.M., Shustikov A.A., Gaysin A.I., Shmelev A.G., Sharipova A.V., Vakhonina T.A., Fominykh O.D., Babaeva O.B., Khamatgalimov A.R., Balakina M.Yu.: Synthesis of D-π-A'-π-A chromophores with quinoxaline core as auxiliary acceptor and effect of various siliconsubstituted donor moieties on thermal and nonlinear optical properties at molecular and material level // Molecules 28, 531 (2023)
- 19. Kamashev A.A., Leontyev A.V., Mamin R.F., Garifullin I.A.: Features of the direction of the magnetization vector

in a two-layer Fe/LiNbO<sub>3</sub> system // Ferroelectrics **605**, iss. 1, 54–59 (2023)

- Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A., Garifullin I.A., Mamin R.F.: Use of piezoelectric substrate PMN–PT in a thin-film structure Co/Al/Fe/Pb // Cryst. Reports 68 (3), 813–817 (2023)
- Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A., Zvonko J., Kabanov V., Mamin R.F., Garifullin I.A.: Investigation of the features of a superconducting spin valve Fe1/ Cu/Fe2/Cu/Pb on a piezoelectric PMN–PT substrate // Magnetism 3 (3), 204–214 (2023)
- Kamashev A.A., Validov A.A., Garif'yanov N.N., Bolshakov S.A., Garifullin I.A., Mamin R.F.: Investigation of the influence of the properties of the piezoelectric substrate PMN-PT on the superconducting spin valve Fe/Al/Co/ Pb // Ferroelectrics 612 (1), 129–136 (2023)
- Kandrashkin Yu.E.: Electron and nuclear magnetic properties near ZEFOZ region // Journal of Magnetic Resonance 350, 107433 (2023)
- 24. Kandrashkin Yu.E.: Approximate analytical expressions for the Carr–Purcell–Meiboom–Gill sequences: Decay rates and modulation zeros of the echo train and the relation between the  $T_1$  and  $T_2$  relaxation times // Journal of Magnetic Resonance **352**, 107464 (2023)
- Kandrashkin Yu.E., Zaripov R.B.: Low-temperature motion of the scandium bimetal in endofullrene Sc<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>(CH<sub>2</sub>Ph) // Physical Chemistry Chemical Physics 25, 31493–31499 (2023)
- Khairutdinov I.T., Volkov M.Yu., Zaripov R.B., Bakirov M.M.: Tuning effective relaxation time in CPMG sequence by varying pulse rotation angle // Appl. Magn. Reson. (in press) (2023)
- Klimovich I.M., Stepanov A.L.: Formation of thin silicon films on soda-lime silica glass surface by magnetron sputtering deposition // Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications 17 (3-4), 73–77 (2023)
- Komandin G.A., Lebedev S.P., Korableva S.L., Morozov O.A., Kyashkin V.M., Semashko V.V., Fedorov P.P.: Optical properties of LiGdF<sub>4</sub> single crystal in the terahertz and infrared ranges // Photonics 10, iss. 1, Art. no. 84. (2023)
- 29. Kuchkaev A.M., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Saparina S.V., Gnezdilov O.I., Klimovitskii A.E., Ziganshina S.A., Nizameev I.R., Asanov I.P., Brylev K.A., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G.: In-situ electrochemical exfoliation and methylation of black phosphorus into functionalized phosphorene nanosheets // International Journal of Molecular Sciences 24(4), 3095 (2023)
- Kuchkaev A.M., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Saparina S.V., Gnezdilov O.I., Klimovitskii A.E., Ziganshina S.A., Nizameev I.R., Vakhitov I.R., Dobrynin A.B., Stoikov D.I., Evtugyn G.A., Sinyashin O.G., Kang X., Yakhvarov D.G.: Covalent functionalization of black phosphorus nanosheets with dichlorocarbenes for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution reaction // Nanomaterials 13(5), 826 (2023)

- Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S., Knyazev A.A., Galyametdinov Yu.G.: Thermally induced structural transitions and temperature memory effect in a luminescent vitrified film of an anisometric europium(III) β-diketonate complex // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 435, 114333, 1–8 (2023)
- 32. Larionov R.A., Ziganshina S.A., Khayarov Kh.R., Klimovitskii A.E., Gerasimov A.V., Gorbatchuk V.V., Lantsova N.V., Ziganshin M.A.: A new insight into the mechanism of solid-state cyclization of dipeptides: the effect of the sequence of amino acid residues in phenylalanyl-leucine and leucyl-phenylalanine // Thermochimica Acta, Art. no. 179645 (2023)
- Likerov R.F., Eremina R.M., Yatsyk I.V., Konov K.B., Shustov V.A., Zavartsev Y.D., Kutovoj S.A.: Hyperfine effects and electron spin relaxation of <sup>51</sup>V<sup>4+</sup> doped into scandium orthosilicate Sc<sub>2</sub> <sup>28</sup>SiO<sub>5</sub>: CW and pulsed X-band electron spin resonance studies // Appl. Magn. Reson. 54, 1–13 (2023)
- 34. Makshakova O., Bogdanova L., Faizullin D., Khaibrakhmanova D., Ziganshina S.A., Ermakova E., Zuev Y., Sedov I.: The ability of some polysaccharides to disaggregate lysozyme amyloid fibrils and renature the protein // Pharmaceutics 15 (2), 624 (2023)
- 35. Maraşlı A., Okay C., Karataş Ö., Mozzhukhin G., Rameev B.Z.: Comparison of homemade TD-NMR device and commercial devices for detection of oil adulteration // Eur. Phys. J. Plus 138, iss. 5, Art. no. 374 (2023)
- 36. Mikailzade F., Maksutoglu M., Khaibullin R.I., Mammadov T.G.: Phase transitions and magnetoelectricity in Fe implanted TlInS<sub>2</sub> and TlGaSe<sub>2</sub> ferroelectric crystals // Ferroelectrics 614, iss. 1, 119–126 (2023)
- Morozov O.A., Korableva S.L., Nurtdinova L., Pudovkin M.S., Semashko V.V.: Growth and characterization of optical and thermal properties of LiGdF<sub>4</sub> single crystal // Optical Materials 137, 113490 (2023)
- Önel A.C., Çimen M., Yarimbiyik A.E., Arikan M., Rameev B.Z.: Interaction of a magnetic skyrmionium with an engineered defect // J. Supercond. Nov. Magn. 36, iss. 6, 1533–1539 (2023)
- Perminov N.S., Moiseev S.A.: Integrated multiresonator quantum memory // Entropy 25 (4), 623 (2023)
- Popov D.V., Yatsyk I.V., Batulin R.G., Cherosov M.A., Vakhitov I.R., Faizrakhmanov I.A., Yusupov R.V., Chupakhina T.I., Deeva Yu.A., Fazlizhanov I.I., Maiti T., Eremina R.M.: Magnetic phase separation in double perovskite Sr<sub>2</sub>TiMnO<sub>5.87</sub> // Appl. Magn. Reson. 54, 561–580 (2023)
- Popov D.V., Batulin R., Cherosov M., Vagizov F., Zinnatullin A., Chupakhina T., Deeva Yu., Maiti T., Eremina R.M.: Phase separation in the double perovskite Sr<sub>2</sub>FeNbO<sub>6-δ</sub> // Magnetochemistry 9, 219, 1–14 (2023)
- Popov D.V., Batulin R.G., Cherosov M.A., Yatsyk I.V., Chupakhina T.I., Deeva Yu.A., Eremina R.M., Maiti T.: Magnetic properties of the double perovskite Sr<sub>2</sub>CoNbO<sub>6-δ</sub> // Magn. Reson. Solids 25, 23301 (2023)

- Potapov A.P., Vazhenin V.A., Artyomov M.Yu., Shakurov G.S., Zaripov R.B., Subbotin K.A., Shestakov A.: EPR detection of Cr<sup>4+</sup> centers in yttrium orthosilicate Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> // Opt. Mater 143, 114149 (2023)
- Sagdeev D.O., Shamilov R.R., Galyametdinov Yu.G.: Quantum dots luminescent compounds with multimodal luminescence for fuel labeling // Physica Scripta 98, no. 10, 105101 (2023)
- Salikhov K.M., Bakirov M.M., Zaripov R.B., Khairutdinov I.T.: Experimental confirmation of the formation of a spin polariton in dilute solutions of paramagnetic particles // Phys. Chem. Chem. Phys. 25, 17966–17977 (2023)
- Samoshkina Y., Edelman I., Chou H., Petrov D., Zharkov S., Neznakhin D., Stepanova E., Stepanov A.L.: Magnetic circular dichroism of Co nanoparticles localized in matrices of various types // Materialia 28, 101759 (2023)
- Shaidullina A.F., Sharipova A.R., Volkov M.Yu., Savostina L.I., Gafiyatullin L.G., Turanova O.A., Turanov A.N.: Photoisomerization of 1,2-di(4-pyridyl)ethylene according to NMR and UV spectroscopy data and density functional modeling // Photochem. Photobiol. 99, 1378–1383 (2023)
- Shakhmuratov R.N.: Generation of short pulses by filtering phase-modulated CW laser radiation // JETP Letters 117, no. 3, 189–195 (2023)
- Shmakova A.L., Latypov I.Z., Kalachev A.A.: Correlatedphoton-pair generation via SFWM in tapered optical fibers with femtosecond laser pump // Laser Phys. Lett. 21, 015201 (2023)
- 50. Shtyrlin N.V., Kayumov A.R., Agafonova M.N., Garipov M.R., Gatina A.E., Pugachev M.V., Bulatova E.S., Grishaev D.Y., Iksanova A.G., Khaziev R.M., Ganiev I.M., Aimaletdinov A.M., Gnezdilov O.I., Shtyrlin Y.G.: Synthesis and biological evaluation of fluoroquinolones containing a pyridoxine derivatives moiety // Eur. J. Med. Chem. 261, 115798 (2023)
- Stepanov A.L., Fattakhov Ya.V., Rogov A.M., Konovalov D.A., Farrakhov B.F., Nuzhdin V.I., Valeev V.F.: Interaction of porous germanium structure with incoherent light pulses // Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications 17, no. 11-12, 545–550 (2023)
- Sukhanov A.A., Cao H., Zhang X., Zhao J., Kandrashkin Yu.E.: Observation of the triplet energy transfer in orthogonal photoexcited iodinated-BODIPY dimers // Phys. Chem. Chem. Phys. 25 (1), 209–216 (2023)
- Sukhanov A.A., Valeev V.F., Nuzhdin V.I., Khaibullin R.I.: Magnetic resonance studies of Ar-ion irradiated rutile // Magn. Reson. Solids. Electronic Journal 25, iss. 1, Art. no. 23102, 1–8 (2023)
- Talanov Yu.I., Gimazov I.I., Zaripov R.B., Pervakov K., Vlasenko V., Pudalov V., Teitel'baum G.B.: Features of EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> magnetic structure revealed by ESR // Appl. Magn. Reson. 54, 527–534 (2023)
- 55. Tarasov V.F., Zaripov R.B., Scherbakov V.D.: Broadband EPR spectroscopy of the ground electron state of the

Fe<sup>4+</sup> impurity ion in amethyst // Appl. Magn. Reson. 54, 679–686 (2023)

- Tokaç M., Kazan S., Özkal B., Aljawfi N., Rameev B.Z., Nicholson B., Hindmarch A.T.: Two magnon scattering contribution to the ferromagnetic resonance linewidth of Pt(Ir)/CoFeTaB/Ir(Pt) thin films // Appl. Magn. Reson. 54, 1053–1064 (2023)
- 57. Ulanov V.A., Zainullin R.R., Sinitsyn A.M., Potapov A.A., Shustov V.A.: Non-resonant absorption of the X-band electromagnetic wave power in a narrow-gap PbS semiconductor at temperatures of 2.6–8 K in the range of magnetic fields 0–100 mT // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics 87, iss. 12 (2023)
- Vakhitov I.R., Lyadov N.M., Vdovin V.I., Gutakovskii A.K., Nuzhdin V.I., Tagirov L.R., Khaibullin R.I.: Ionbeam synthesis of structure-oriented iron nanoparticles in single-crystalline rutile TiO<sub>2</sub> // Crystals (MDPI) 13, Art. no. 355, 1–13 (2023)
- Vasil'ev A.V.: Collision resistance of the OAM-based Quantum Hashing // Lobachevskii Journal of Mathematics 44, no. 2, 758–761 (2023)
- Vavilova E.L.: Ordered state of the intrinsic two-component magnetoelectric material Li<sub>2</sub>CuZrO<sub>4</sub> according to <sup>7</sup>Li NMR data // Magn. Reson. Solids 25 (2), 23202 (1-9) (2023)
- Vavilova E.L., Vasilchikova T., Vasiliev A., Mikhailova D., Nalbandyan V., Zvereva E., Streltsov S. V.: Magnetic phase diagram and possible Kitaev-like behavior of the honeycomb-lattice antimonate Na<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>SbO<sub>6</sub> // Phys. Rev. B **107**, 054411, 1–10 (2023)
- 62. Wang H., Sukhanov A.A., lagatti A., Bussotti L., Zhao X., Zhao J., Voronkova V.K., Donato M.D.: Long-lived charge separated states in anthraquinone-phenothiazine dyads: Synthesis and study of the photophysical property by using transient optical and magnetic resonance spectroscopies // Chemistry A European Journal e202301125 1–13 (2023)
- 63. Xiao X., Mu T., Sukhanov A.A., Zhou Y., Yu P., Yu F., Elmali A., Zhao J., Karatay A., Voronkova V.K.: The effect of thionation of the carbonyl group on the photophysics of compact spiro rhodamine-naphthalimide electron donor–acceptor dyads: intersystem crossing, charge separation, and electron spin dynamics // Phys. Chem. Chem. Phys. 25, 31667–31682 (2023)
- 64. Xiao X., Yuxin Y., Sukhanov A.A., Doria S., Iagatti A., Bussotti L, Zhao J., Di Donato M., Voronkova V.K.: Long-lived charge separated state in naphthalimidephenothiazine compact electron donor-acceptor dyads: effect of molecular conformation restriction and solvent polarity // Journal of Physical Chemistry B 127 (31), 6982–6998 (2023)
- 65. Yafarova G., Tokalchik Y., Filipovich T., Andrianov V.V., Bazan L.V., Bogodvid T., Chihab A., Zamaro A., Kulchitsky V., Gainutdinov Kh.L.: The effects of intranasal implantation of mesenchymal stem cells on nitric monoxide levels in the hippocampus, control of

cognitive functions, and motor activity in a model of cerebral ischemia in rats // BioNanoScience **13**, 393–404 (2023)

- Yengejeh M.V., Rameev B.Z.: Through-hole microwave resonators for magnonic quantum transducer // Appl. Magn. Reson. 54, 581–589 (2023)
- 67. Yermakov A., Uimin M., Borodin K., Minin A., Boukhvalov D., Starichenko D., Volegov A., Eremina R.M., Yatsyk I.V., Zakharova G., Gaviko V.: Magnetism and EPR spectroscopy of nanocrystalline and amorphous TiO<sub>2</sub>: Fe upon Al doping // Magnetochemistry 9, 26 1–16 (2023)
- 68. Yu Zh., Sukhanov A.A., Xiao X., Lagatti A., Doria S., Butera V., Zhao J., Voronkova V.K., Donato M.D., Mazzone G.: Observation of long-lived charge-separated states in anthraquinone-phenothiazine electron donor-acceptor dyads: transient optical and electron paramagnetic resonance spectroscopic studies // J. Phys. Chem. B 127, 26, 5905–5923 (2023)
- Zaripov R.B., Ulanov V.A., Kalimullin R.I.: Electron paramagnetic resonance impurity dimers Cu<sup>3+</sup>-Cu<sup>2+</sup> in BaF<sup>2+</sup>:Cu ionic crystal // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics 87, iss. 12 (2023)
- Zaripov R.B., Gainetdinov A.F.: ENDOR implementation using STM32 microcontroller // Magn. Reson. Solids 25, 23101 (2023)
- 71. Zhang X., Sukhanov A.A., Liu X., Taddei M., Zhao J., Harriman A., Voronkova V.K., Wan Y., Dick B., Di Donato M.: Origin of intersystem crossing in highly distorted organic molecules: a case study with red light-absorbing N,N,O,O-boronchelated Bodipys // Chemical Science 14, 5014–5027 (2023)
- Zharkov D.K., Leontyev A.V., Shmelev A.G., Nurtdinova L.A., Chuklanov A.P., Nurgazizov N.I., Nikiforov V.G.: Upconversion luminescence response of a single YVO<sub>4</sub>:Yb, Er particle // Micromachines 14, 1075 (2023)
- 73. Zhu W., Zhang Y., Wu Y., Sukhanov A.A., Chu Y., Zhang X., Zhao J., Voronkova V.K.: Preparation of xanthene-TEMPO dyads: Synthesis and study of the radical enhanced intersystem crossing // International Journal of Molecular Sciences 24 (13), 11220 (2023)
- 74. Zinnatullin A.L., Petrov A.V., Yusupov R.V., Valeev V.F., Khaibullin R.I., Vagizov F.G.: Unusual compositions of Fe-Nb alloy precipitates in iron-implanted LiNbO<sub>3</sub> // Magnetochemistry 9, iss. 5, Art. no. 121, 1–13 (2023)
- 75. Аблаев М.Ф., Аблаев Ф.М., Васильев А.В.: Анализ амплитудной формы квантовой хеш-функции // Учён. зап. Казан. ун-та. Серия физ.-мат. науки 165, № 1, 5–15 (2023)
- 76. Арсланов А.И., Силантьева Д.И., Андрианов В.В., Дерябина И.Б., Гайнутдинов Х.Л.: Влияние предшественника синтеза серотонина 5-окситриптофана на ВПСП, регистрируемые в премоторных интернейронах виноградной улитки при формировании условного оборонительного рефлекса // Биологические мембраны 40, № 5, 336–341 (2023)

- 77. Асатрян Г.Р., Шакуров Г.С., Ованесян К.Л., Петросян А.Г.: Широкополосная ЭПР-спектроскопия кристалла Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>Ol<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> // ФТТ **65**, вып. 3, 415–418 (2023)
- 78. Ахмеджанов Р.А., Гущин Л.А., Зеленский И.В., Митрофанова Т.Г., Низов В.А., Низов Н.А., Собгайда Д.А.: Исследование когерентного пленения населённости и динамического эффекта Штарка в ансамблях NV-центров в алмазе при комнатной температуре в микроволновом диапазоне // Оптика и спектроскопия 131, вып. 1, 65–71 (2023)
- 79. Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Морозова А.С., Нургазизов Н.И., Чукланов А.П.: Использование сканирующей зондовой литографии для формирования планарных микрочастиц с конфигурационной анизотропией // ЖТФ 93, вып. 7, 913–920 (2023)
- Бизяев Д.А., Хайретдинова Д.Р., Загорский Д.Л., Долуденко И.М., Панина Л.В., Бухараев А.А., Ризванова А.: Магнитные свойства слоевых нанопроволок Ni/ Cu // Физика металлов и металловедение 124, № 8, 717–725 (2023)
- 81. Бизяев Д.А., Чукланов А.П., Нургазизов Н.И., Бухараев А.А.: Термоиндуцированное переключение намагниченности субмикронных Ni частиц, сформированных на монокристаллическом триборате лития // Письма в ЖЭТФ 118, № 7-8, 602–608 (2023)
- 82. Валидов А.А., Насырова М.И., Хабибуллин Р.Р., Гарифуллин И.А.: Создание и исследование тонкоплёночных гетероструктур на базе Fe/Nb // Известия РАН. Сер. физ. 87, № 4, 523–529 (2023)
- 83. Гайфуллин Р.Р., Деминов Р.Г., Кушнир В.Н., Куприянов М.Ю., Голубов А.А., Тагиров Л.Р.: Моделирование сверхпроводящего триплетного спинового клапана с несколькими слоями сверхпроводника // Известия РАН. Сер. физ. 87, № 4, 463–467 (2023)
- 84. Горюнов Ю.В.: Резонансное косвенное обменное взаимодействие между локализованными спиновыми состояниями в 3D дираковском полуметалле // ФТТ 65, 1864–1868 (2023)
- Горюнов Ю.В., Натепров А.Н.: Анизотропия парамагнитной восприимчивости дираковского полуметалла Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>, обусловленная примесью хрома: ЭПР на ионах Cr<sup>3+</sup> // ФТТ 65, вып. 3, 367–371 (2023)
- 86. Гумарова И.И., Евсеев К.В., Камашев А.А., Мамин Р.Ф.: Изучение эффекта обратной магнитострикции в гетероструктурах феррмагнетик/сегнетоэлектрик с помощью расчётов из первых принципов // Кристаллография 68, № 4 (2023)
- 87. Ежков В.О., Хадеев Т.Г., Фаттахов Я.В., Одиванов В.Л., Тодороски К., Мотина Т.Ю., Ежкова А.М.: Магнитно-резонансная томография для исследования структурно-функционального состояния органов и тканей эмбрионов уток // Учён. зап. Казанской государственной академии ветеринарной медицины 2, 87–92 (2023)
- 88. Жарков Д.К., Митюшкин Е.О., Леонтьев А.В., Нуртдинова Л.А., Шмелёв А.Г., Лядов Н.М., Пашкевич А.В., Сайко А.П., Хасанов О.Х., Никифоров В.Г.:

Зависимость температурной чувствительности от формы апконверсионных люминофоров NaYF<sub>4</sub>:Yb, Er // Известия РАН. Сер. физ. **87**, 1735–1743 (2023)

- 89. Желева Е.Б., Семашко В.В., Шавельев А.А., Морозов О.А., Кяшкин В.М., Карабутов А.А., Бродниковский Ю.П.: Исследование совершенства структуры кристаллов LiCaAlF<sub>6</sub> методами лазерной акустики // Дефектоскопия № 8, 71–7 (2023)
- 90. Зарипов Р.Б., Хайрутдинов И.Т.: Запись двоичного кода микроволновыми импульсами на поперечной намагниченности радикала TCNE // Письма в ЖЭТФ 118, вып. 11, 826–833 (2023)
- 91. Камашев А.А., Валидов А.А., Гарифьянов Н.Н., Гарифуллин И.А.: Исследование особенностей сверхпроводящего спинового клапана на базе Fe/Nb // Известия РАН. Сер. физ. 87, № 4, 518–522 (2023)
- 92. Камашев А.А., Большаков С.А., Мамин Р.Ф., Гарифуллин И.А.: Сверхпроводящий спиновый клапан CoO<sub>x</sub>/ Fe<sub>1</sub>/Al/Fe<sub>2</sub>/Al/Pb на сегнетоэлектрической подложке из ниобата свинца и магния и титаната свинца // Известия РАН. Сер. физ. 87, № 9, 1270–1275 (2023)
- 93. Камашев А.А., Леонтьев А.В., Гарифуллин И.А., Мамин Р.Ф.: Контроль за вектором намагниченности ферромагнитного слоя в двухслойных гетероструктурах ферромагнетик/сегнетоэлектрик // Известия РАН. Сер. физ. 87, № 4, 530–533 (2023)
- 94. Лапаев Д.В., Никифоров В.Г., Судакова С.Н., Подъячев С.Н.: Влияние кристаллизации раствора комплекса тербия(III) с тетра-1,3-дикетон каликс[4]ареном на параметры эмиссии ионов Tb<sup>3+</sup> // Известия РАН. Сер. физ. 87, 1719–1723 (2023)
- 95. Ларионов Р.А., Зиганшина С.А., Климовицкий А.Е., Хаяров Х.Р., Бабаева О.Б., Горбачук В.В., Зиганшин М.А.: Циклизация дипептида L-лейцил-L-валин в кристаллической фазе в неизотермических условиях // ЖОХ 93, № 11, 1711–1721 (2023)
- 96. Маликов И.Ф., Лядов Н.М., Салахов М.Х., Тагиров Л.Р.: Реактивный магнетронный синтез и исследование морфологии, элементного, валентного состава и оптических свойств тонкоплёночного оксида вольфрама, легированного молибденом // ЖТФ (в печати) (2023)
- 97. Митюшкин Е.О., Жарков Д.К., Леонтьев А.В., Нуртдинова Л.А., Шмелёв А.Г., Никифоров В.Г.: Гидротермальный синтез апконверсионных наночастиц NaYF<sub>4</sub>:Yb, Ег и модификация их поверхности для использования в роли биосенсора // Известия РАН. Сер. физ. 87, 1724–1729 (2023)
- 98. Морозова А.С., Кудрявцева Е.О., Зиганшина С.А., Зиганшин М.А., Бухараев А.А.: Самосборка дипептида L-аланил-L-фенилаланин под действием паров метанола с образованием микро- и наноструктур // Учёные записки Казанского университета. Серия естественные науки 165, кн. 1, 37–48 (2023)
- 99. Мухаметшин А.В., Вахитов И.Р., Бахтин А.И., Лопатин О.Н., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Хайбуллин Р.И.: Оптические спектры и кристаллохимические особенности кварца, имплантированного ионами

ванадия // Записки российского минералогического общества **152**, № 2, 110–121 (2023)

- 100. Нургазизов Н.И., Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Чукланов А.П., Шур В.Я., Ахматханов А.Р.: Сравнение реакции доменной структуры различных ферромагнитных микрочастиц на действие одноосного механического напряжения // ФТТ 65, вып. 6, 955–960 (2023)
- 101. Нуртдинова Л.А., Леонтьев А.В., Жарков Д.К., Шмелёв А.Г., Заиров Р.Р., Мерещенко А.С., Федоренко С.В., Мустафина А.Р., Никифоров В.Г.: Измерение температуры на основе композита наноразмерных люминофоров [Ru(dipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>@SiO<sub>2</sub> и NaYF<sub>4</sub>:Eu, Gd // Известия РАН. Сер. физ. 87, 1730–1734 (2023)
- 102. Одиванов В.Л., Фаттахов Я.В.: Совершенствование методик ЯМР для повышения точности измерений самодиффузии и движения жидкости // Научное приборостроение 3 (2023)
- 103. Павлов Д.П., Чибирев А.О., Салихов Т.М., Мамин Р.Ф.: Исследование поведения сопротивления плёночных гетероструктур LaMnO<sub>3</sub>/Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>/Ba<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>TiO<sub>3</sub>/ MgO // Известия РАН. Сер. физ. 87, № 9, 1298–1302 (2023)
- 104. Перминов Н.С., Моисеев С.А.: (1+4)-многорезонаторная квантовая память для многоциклового хранения информации // Известия вузов. Радиофизика (2023)
- 105. Петров А.В., Никитин С.И., Тагиров Л.Р., Камзин А.С., Юсупов Р.В.: Нетепловая фотоиндуцированная редукция коэрцитивного поля в тонких эпитаксиальных плёнках L10-фазы FePt и FePt<sub>0.84</sub>Rh<sub>0.16</sub> // Письма в ЖЭТФ **118**, вып. 2, 104–109 (2023)
- 106. Пилягин М.В., Тагиров Л.Р.: Восстановление меди из оксидов при нагревании в воздухе // Письма в ЖТФ 49, вып. 9, 9–12 (2023)
- 107. Попов Д.В., Батулин Р.Г., Черосов М.А., Яцык И.В., Чупахина Т.И., Деева Ю.А., Фазлижанов И.И., Ерёмина Р.М., Маити Т. : Магнитные свойства двойного перовскита Sr<sub>2</sub>CrNbO<sub>6</sub> // ЖЭТФ **164**, вып. 4 (10), 643–649 (2023)
- 108. Садыков Р.А., Хурсан С.Л., Суханов А.А., Кучин А.В.: Сравнительный анализ кинетики и механизма гибели феноксильных радикалов 2,6- диизоборнил-4-метилфенола и 2,6-дитретбутил-4-метилфенола // Химическая физика 42, № 12, 3–11 (2023)
- 109. Салихов К.М.: Это считалось невозможным. Как зародилась спиновая химия // Наука и технологии Сибири 2, № 9, 30–35 (2023)
- 110. Степанов А.Л., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Коновалов Д.А., Рогов А.М.: Создание антиотражающего покрытия для оптического диапазона на основе слоя нанопористого германия, сформированного имплантацией ионами индия // Письма в ЖТФ 49 (8) 10–32 (2023)
- 111. Таланов Ю.И., Гимазов И.И., Зарипов Р.Б., Перваков К.С., Власенко В.А., Пудалов В.М., Тейтельбаум Г.Б.: Исследование нематики антиферромагнитного состояния в EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> с помощью магнитных и
магниторезонансных измерений // Письма в ЖЭТФ 17, вып. 6, 464–469 (2023)

- 112. Турайханов Д.А., Акатьев Д.О., Ихсанова Э.И., Латыпов И.З., Шкаликов А.В., Калачёв А.А.: Однорезонаторный параметрический генератор фотонов, совместимый с твёрдотельной квантовой памятью // Известия вузов. Радиофизика **66**, № 4, 300–305 (2023)
- 113. Туранова О.А., Губайдуллин А.Т., Суханов А.А., Фролова Е.Н., Ковганко В.Н., Сайфина А.Ф., Туранов А.Н.: Структура и магнитные свойства монокристалла жидкокристаллического комплекса Cu(II) С β-енаминокетоном // Координационная химия (Russian Journal of Coordination Chemistry) 49, № 11, 711–718 (2023)
- 114. Уланов В.А., Зайнуллин Р.Р., Яцык И.В., Фазлижанов И.И.: Изменение кинетических характеристик свободных носителей заряда в узкозонном полупроводнике Pb<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>Te под влиянием процессов электронного парамагнитного резонанса ионов Gd<sup>3+</sup> // Известия РАН. Сер. физ. 87, № 12, 1–7 (2023)
- 115. Чибирев А.О., Леонтьев А.В., Банников М.И., Мамин Р.Ф.: Проводимость плёночной гетероструктуры Ва<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>/LaMnO<sub>3</sub>/Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> // Известия РАН. Сер. физ. 87, № 4, 538–540 (2023)
- 116. Чибирев А.О., Леонтьев А.В., Салихов Т.М., Мамин Р.Ф.: Фотосопротивление плёночной гетероструктуры

Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>/LaMnO<sub>3</sub>/Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>/MgO // Известия РАН. Сер. физ. **87**, № 4, 534–537 (2023)

- 117. Чукланов А.П., Морозова А.С., Нургазизов Н.И., Митюшкин Е.О., Жарков Д.К., Леонтьев А.В., Никифоров В.Г.: Прецизионное перемещение апконверсионных наночастиц по поверхности с использованием сканирующей зондовой микроскопии // ЖТФ 93, вып. 7, 1019–1024 (2023)
- 118. Шегеда А.М., Кораблева С.Л., Морозов О.А., Лисин В.Н., Соловаров Н.К., Тарасов В.Ф.: Проявление памяти и бабочка в фотонном эхо на ионах эрбия в LuLiF<sub>4</sub> и YLiF<sub>4</sub> // Письма в ЖЭТФ **117**, вып. 4, 264–272 (2023)
- 119. Шмелёв А.Г., Митюшкин Е.О., Нуртдинова Л.А., Леонтьев А.В., Петров Д.Н., Жарков Д. К., Никифоров В.Г.: Анизотропия люминесценции апконверсионных наночастиц NaYbF<sub>4</sub>:Ег в большом ансамбле и одиночных частицах // Известия РАН. Сер. физ. 87, 1744–1748 (2023)
- 120. Эндерова Т.Н., Сахин В.О., Таланов Ю.И.: Исследование механизмов магнетосопротивления топологического изолятора Bi<sub>1.1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Sb<sub>0.9</sub>Te<sub>2</sub>S // Учён. зап. физ. фак-та Моск. ун-та. **44**, 2341301 1–6 (2023)
- 121. Янилкин И.В., Гумаров А.И., Головчанский И.А., Гиззатуллина Г.Ф., Киямов А.Г., Габбасов Б.Ф., Юсупов Р.В., Тагиров Л.Р.: Плёнка сплава Pd-Fe с большим градиентом магнитной примеси: структурные и магнитные свойства // ЖТФ 93, вып. 2, 214–220 (2023)

# Патенты

- "Модуль конфокального микроскопа для изучения оптически детектируемого магнитного резонатора". Патент на полезную модель № 217818, дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений: 19.04.2023 (заявка № 2022135285, приоритет: 29.12.2022). Авторы: Шмелёв А.Г., Леонтьев А.В., Жарков Д.К.
- "Способ увеличения однородности радиочастотного поля датчика среднеполевого магнитно-резонансного томографа и катушка для его осуществления". Патент на изобретение № 2795364, дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений: 03.05.2023 (заявка № 2022120963, приоритет: 01.08.2022). Авторы: Одиванов В.Л., Баязитов А.А., Фаттахов Я.В., Фахрутдинов А.Р., Шагалов В.А.
- "Изменение длительности ВЧ-импульсов при неизменной частоте". Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2023660035, дата государственной регистрации в Государственном реестре

программ для ЭВМ 17.05.202 (заявка № 2023618945, приоритет: 05.05.2023). Авторы: Зарипов Р.Б., Гайнетдинов А.Ф.

- "Разворачивание частоты ВЧ-импульсов при неизменной длительности". Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023661533, дата государственной регистрации в Государственном реестре программ для ЭВМ 01.06.2023 (заявка № 2023618946, приоритет: 05.05.2023). Авторы: Зарипов Р.Б., Гайнетдинов А.Ф.
- 5. "Встроенное программное обеспечение устройства измерения и регистрации температуры полюсов магнитной системы томографа". Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023667480, дата государственной регистрации в Государственном реестре программ для ЭВМ 15.08.2023 (заявка № 2023666737, приоритет: 09.08.2023). Авторы: Одиванов В.Л., Фаттахов Я.В., Фахрутдинов А.Р., Шагалов В.А.



- 6. "Способ изготовления антиотражающего оптического покрытия на основе пористого германия". Патент на изобретение № 2805380, дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений 16.10.2023 (заявка № 2023117997, приоритет: 07.07.2023). Авторы: Степанов А.Л., Нуждин В.И., Валеев В.Ф., Коновалов Д.А.
- 7. "Антиотражающее оптическое покрытие на основе пористого германия". Патент на изобретение № 221647, дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений 15.11.2023 (заявка № 2023117996, приоритет: 07.07.2023). Авторы: Степанов А.Л., Нуждин В.И., Валеева В.Ф., Коновалова Д.А.

### Защиты, награды

- В 2023 году кандидатскую диссертацию защитили:
  - Акатьев Дмитрий Олегович (руководитель Калачёв А.А., д.ф.-м.н.)

"Разработка базовых устройств и протоколов квантовой связи на основе спонтанного параметрического рассеяния света"

- 1.3.6. Физико-математические науки
- Морозова Анна Сергеевна (руководитель Бухараев А.А., д.ф.-м.н.)

"Самосборка ряда короткоцепных олигопептидов с образованием микро и нанообъектов и их свойства по данным сканирующей зондовой микроскопии"

 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

- Тагиров Ленар Рафгатович, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник лаборатории нелинейной оптики избран Действительным членом (академиком) Академии наук Республики Татарстан.
- Салихов Кев Минуллинович, д.ф.-м.н., академик РАН избран Почётным членом ИФТТ РАН им. Ю. А. Осипьяна
- Петухов Владимир Юрьевич, ведущий научный сотрудник лаборатории радиационной химии и радиобиологии, д.ф.-м.н., удостоен Почётной грамоты ФИЦ КазНЦ РАН за многолетний труд и значительный вклад в развитие методов ионно-лучевой модификации материалов и успехи в исследовании радиационных воздействий на биологические объекты.

Вавилова Евгения Леонидовна, ведущий научный сотрудник лаборатории физики ферроиков и функциональных материалов, к.ф.-м.н., удостоена ведомственной награды Министерства науки и образования Российской Федерации – нагрудного знака "Почётный наставник" за многолетнюю активную работу по подготовке научных кадров.

За многолетний плодотворный труд на благо Российской науки и за большой личный вклад в развитие института выражена благодарность:

- Бухараеву Анастасу Ахметовичу, главному научному сотруднику лаборатории физики и химии поверхности, д.ф.-м.н., в связи с 75-летием.
- Соловарову Николаю Константиновичу, ведущему научному сотруднику лаборатории спиновой физики и спиновой химии, к.ф.-м.н., в связи с 60-летним юбилейным стажем работы в институте.
- Зарипов Руслан Булатович, старший научный сотрудник лаборатории спиновой физики и спиновой химии получил диплом за лучший стендовый доклад на 18-й Международной конференции по молекулярным магнитам (ICMM 2023), Нанкин, Китай, 10–14 сентября 2023 года.

- Ерёмина Рушана Михайловна, руководитель лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков, д.ф.-м.н., стала лауреатом университетского конкурса "Женщина года" в номинации "Женщина-учёный".
- Премия им. М. Л. Блатта (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН) присуждена Ахметгалеевой Алле Михайловне, ведущему экономисту и Гусевой Раисе Рафаиловне, главному бухгалтеру.

Почётное звание "Ветеран КФТИ" присуждено: Арсланову Ильгизу Альбертовичу, Вавиловой Евгении Леонидовне, Валееву Валерию Фердинандовичу, Григорьеву Вячеславу Петровичу, Ерёминой Рушане Михайловне, Степанову Андрею Львовичу, Турановой Ольге Алексеевне, Фазлижанову Ильшату Имаметдиновичу, Шапошниковой Татьяне Сергеевне.

# Участие сотрудников института в преподавательской деятельности

В 2023 году сотрудники КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН, помимо основной научно-исследовательской работы, занимались преподавательской деятельностью в различных вузах г. Казани, где читали следующие учебные курсы:

Вавилова Е.Л., доцент аспирантуры ФИЦ КазНЦ РАН

- Междисциплинарный семинар аспирантов и молодых учёных ФИЦ КазНЦ РАН
- 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
  - Материаловедение
  - Компьютерный дизайн материалов
- Ерёмина Р.М., проф. каф. общей физики Института физики КФУ
  - Оптика
  - Электричество и магнетизм
  - История и методология физики

Никифоров В.Г., Университет Иннополис

- Механика
- Электрическая инженерия
- Савостина Л.И., доцент каф. физики молекулярных систем Института физики КФУ
  - Квантовая механика молекулярных систем
  - Физика жидкости
  - Введение в профессиональную деятельность
- Компьютерное моделирование межмолекулярных взаимодействий.
- 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., профессор каф. медицинская физика Института физики КФУ
  - Медицинская физика
  - Медицинская электроника
- Яцык И.В., доцент каф. общей физики Института физики КФУ
  - Физика

# Конференции, организованные КФТИ и при участии КФТИ

 Kazan Science Week, September 25–30, 2023, Kazan. Kazan Science Week includes the Annual International Conference "Modern Development of Magnetic Resonance" and 4th International Conference "Spin Physics, Spin Chemistry, and Spin Technology". Kazan Science Week is supported by: Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Kazan Federal University, Government of the Republic of Tatarstan, Ministry of Education and Science of the Republic of Tatarstan, Academy of Sciences of Tatarstan, CRYOTRADE Engineering company, ELEMENT company, Centre of Technical Support "NAUKA"

 Итоговая конференция КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН, 7 февраля 2024 года (устная сессия), 14 февраля 2023 года (стендовая сессия).

# Kazan Science Week. International Conferences "Modern Development of Magnetic Resonance" and "Spin Physics, Spin Chemistry, and Spin Technology"

MONDAY, September 25, 2023

Opening of the Kazan Science Week 2023

Plenary Lectures

Chair: K. Salikhov

Hitoshi Ohta: THz ESR applications to the study of Dzaloshinsky-Moriya interaction in quantum spin systems

Sergey Nikitov: Antiferromagnetic spintronics and magnonics

*MDMR. Session: New trends in magnetic resonance Chair: M. Tagirov* 

Invited Talk

- R. Babunts: The latest developments of EPR/ODMR instrument complex and its application to material research Oral Talks
- V. Tarasov: Multifrequency EPR spectroscopy of Fe<sup>4+</sup> color centers in amethyst
- A. Gol'dberg: Features of the solution of the Bloch equations in a weak magnetic field using the modulation technique to describe the nature of the change in the magnetization
- I. Kochetkov: Formation of a nutation signal in the flowing liquid at the noise level in the entire flow measurement range

MDMR. Session: Magnetic resonance in chemical and biological system

## Chair: E. Bagryanskaya

Invited Talks

G. Eaton: Electron spin relaxation times of lanthanide Complexes with lanmodulin and the 2,3,3-LI(1,2-HOPO) chelator

- V. Chizhik: Microstructure of mixtures of ionic liquids [bmim]<sup>+</sup>A<sup>-</sup> with Water
- M. Fedin: Embedding and employing electron spins in porous functional materials

SPCT. Session: Spintronics and quantum electronics Chair: L. Tagirov

Invited Talk

V. Ryazanov: Magnetic Josephson junctions for superconducting electronics and spintronics

Oral Talks

- V. Bol'ginov: Magnetic Josephson junctions for superconducting memory
- K. Kulikov: Buzdin, Shapiro and Chimera steps in  $\phi_0$  Josephson junctions
- I. Rahmonov: Resonant properties of a SQUID consisting of two Phi-0 junctions

# SPCT. Session: Magnetic phenomena in physics and chemistry Chair: E. Vavilova

Invited Talk

N. Perov: The reduction of metal oxides in the external magnetic field

Oral Talks

- R. Eremina: Magnetism and specific heat of ludwigites
- S. Meliakov: Electron spin coherence in CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals at room temperature
- K. Vasin: Submillimeter optical properties of Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> antiferromagnet in magnetic fields

TUESDAY, September 26, 2023

Zavoisky Award Ceremony Zavoisky Award 2023 Lecture

# Plenary Lectures

# Chair: M. Fedin

Daniella Goldfarb: Gd(III)-<sup>19</sup>F distance measurements in solution and in cells by electron-nuclear double resonance

Pavel Baranov: Magnetic resonance spectroscopy of excited states in semiconductors and based nanostructures

Brian Hoffman: MR & the intricacies of radical initiation by radical-SAM enzymes

Poster sessions

WEDNESDAY, September 27, 2023

Plenary Lecture

Chair: A. Kalachev

Vladimir Belotelov: Ultrafast spin dynamics and magnetic phase transitions

MDMR. Session: Spin-based information processing and optical quantum technologies

Chair V. Belotelov

Invited Talk

A. Akimov: Double electron-electron resonance for C-centers in diamond: optimization, coherent control and concentration measurements

Oral Talks

- A. Kalachev: Quantum hashing via single-photon states with orbital angular momentum
- V. Nikiforov: Polarized luminescence of a single upconversion particle YVO<sub>4</sub>:Yb, Er
- L. Nurtdinova: Synthesis and photophysics of the rare-earth doped upconversion nano-luminophores designed for local temperature measurement
- MDMR. Session: Magnetic resonance in chemical and biological system

Chair: E. Konstantinova

Invited Talks

- D. Stass: Recombination of X-raygenerated radical ion pairs assembles optically inaccessible exciplexes from perfluoro-para-oligophenylenes with N,N-dimethylaniline showing red-shifted magnetosensitive emission
- J. Zhao: Study of the photophysical mechanisms of thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters with time-resolved optical and magnetic resonance spectroscopic methods

Oral Talks

O. Krumkacheva: EPR and in silico modeling insights into photodynamic treatment: spotlight on G-quadruplex DNA and human serum albumin complexes A. Cherkasov: High-tech devices based on electron paramagnetic resonance: X- and W-band EPR spectrometers and NV-magnetometer from ZHONGTA (ELEMENT Company)

MDMR. Session: New trends in magnetic resonance Chair: V. Tarasov

Invited Talks

G. Jeschke: On electron spin decoherence caused by the nuclear spin bath

Oral Talks

- K. Salikhov: Experimental confirmation of the "negative interference" of the exchange and dipole-dipole interaction in the transfer of spin coherence and the formation of collective modes of motion of spin magnetization in dilute solutions of nitroxyl radicals
- M. Kolokolov: Enhancing the sensitivity of dynamic nuclear polarization using laser excitation and shaped pulses techniques
- D. Kuznetsov: Investigation of orientation dependences of phase spin relaxation using broadband microwave pulses of the same duration
- MDMR. Session: Magnetic resonance in chemical and biological system

Chair: N. Lukzen

Invited Talks

- A. Kokorin: Structure, dynamics and transformations in coordination sphere of iridium (IV) complexes
- V. Volkov: Hydration, ionic and water molecular mobility in solid electrolytes studied by NMR Invited
- Y. Fominov: Cooper pair splitting in magnetic SQUIDs Oral Talks
- N. Slesarenko: Water molecules and lithium cations mobility in sulfonated polystyrene acid and alkaline metal salt films studied by NMR (online)
- MDMR. Session: Magnetic resonance imaging and applications in medical physics

Chair: D. Stass

Oral Talks

- A. Bayazitov: Development of receiving sensors for new nuclei for specialized MRI system with a field of 0.4 T
- Ya. Fattakhov: Application of a specialized MRI system for accelerated selection and control in biology and agriculture
- A. Makarchenko: Hyperpolarization of <sup>3</sup>He in magnetized plasma and effect of temperature on the polarization process Invited Talks
- S. Eaton: Low-frequency EPR imaging of reactive oxygen species in excised mouse lungs

SPCT. Session: Magnetic phenomena in physics and chemistry Chair: A. Fraerman

Invited Talks

D. Tatarskiy: Dzyaloshinskii-Moriya interaction origin in Co/Pt symmetric multilayers

#### Oral Talks

- A. Lukoyanov: Magnetic properties and topology of band structure of rare-earth antimonides
- R. Mukhachev: Metallization under pressure in GdNiSb semiconductor
- A. Zlotnikov: Interplay of ferromagnetism and nontrivial topology in triple layers Te-Mn-Te of MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>

#### SPCT. Session: Spintronics and quantum electronics Chair: V. Ryazanov

# Invited Talks

Y. Fominov: Cooper pair splitting in magnetic SQUIDs Oral Talks

- A. Fraerman: Rotation of magnetic spiral by spin polarized current: Slonczewski windmill in magnetic multilayer
- G. Budkin: Microscopic theory of Dirac cones splitting in HgTe quantum wells
- V. Valiulin: Time-frustrated state of matter

SPCT. Session: Spintronics and quantum electronics Chair: Ya. Fominov

Invited Talks

V. Shaginyan: Optical conductivity of quantum spin liquids Yu. Bunkov: BEC based qubits

Oral Talks

- E. Chernov: High spin polarization in full Heusler alloys Mn<sub>2</sub>YAl for late 3d transition metals
- T. Enderova: Mechanisms of magnetoresistance of the  $Bi_{1.1-x}Sn_xSb_{0.9}Te_2S$  topological insulator studied by transport measurements

THURSDAY, September 28, 2023

#### Plenary Lecture

#### Chair: Yu. Talanov

Sergey Demishev: Spin-fluctuation transitions revealed by electron paramagnetic resonance and small-angle neutron scattering

*MDMR. Session: New trends in magnetic resonance Chair: Yu. Talanov* 

Invited Talks

M. Aliyev: Damping of the magnetization precession in graded epitaxial films of Pd-Fe alloy studied by ferromagnetic resonance

O. Vyaselev: <sup>175</sup>Lu and <sup>11</sup>B NMR in LuB<sub>12</sub>

Oral Talks

A. Batueva: Investigation of ferromagnetic coupling for manganese pairs in a bulk layered gallium sulfide crystal by high-field high-frequency EPR method (online)

# MDMR. Session: Magnetic resonance in chemical and biological system

Chair: A. Kokorin

Invited Talks

- A. Vanin: The mechanism of the formation of biologically active paramagnetic mononuclear dinitrosyl iron complexes in living organisms
- V. Syryamina: Probing of dietary fiber conformation by EPR spectroscopy

Oral Talks

Kh. Gainutdinov: Application of EPR spectroscopy to study changes in the content of nitric monoxide and copper in the rats frontal lobes after modeling a combined injury of brain and spinal cord

MDMR. Session: Magnetic resonance in low-dimensional and nano-systems. Molecular magnetics

Chair: S. Demishev

Invited Talks

- A. Smirnov: ESR observation of magnons, their bound states and spinons in a frustrated triangular magnet  $Cs_2CoBr_4$ Oral Talks
- S. Gotovko: Role of dissipation in spin-flop transition in spiral magnets
- M. Eremin: Transformation of orbital moment and spin-orbit interaction, induced by covalent bonding of 3d-electrons with ligands
- Yu. Bunkov: Principles and history of magnon Bose condensation discovery
- MDMR. Session: Magnetic resonance in chemical and biological system

Chair: A. Sukhanov

Invited Talks

E. Konstantinova: Peculiarities of spin centers in titania-based nanoheterostructures

Oral Talks

- M. Matveev: Orientational ordering of graphene oxide membranes according to the data of spin probe technique and scanning electron microscopyd
- E. Kytina: Comparative study of spin centers and photocatalysis in TiO<sub>2</sub>/BaTiO<sub>3</sub> nanoheterostructures
- R. Samoilova: Superoxide generated in alkaline TiO<sub>2</sub> powder

# MDMR. Session: Magnetic resonance in low-dimensional and nano-systems. Molecular magnetics

Chair: A. Smirnov

Invited Talks

V. Glazkov: Magnetic resonance in the high-field phases of low-temperature paramagnets

Oral Talks

- R. Eremina: Phase transitions in Sr<sub>2</sub>FeNbO<sub>6</sub> double perovskites
- D. Astvatsaturov: Mobility of polar liquids intercalated into the inter-plane space of graphite oxide as revealed by EPR spin probe technique
- A. Garaeva: Study of helium-3 nuclear relaxation mechanisms in contact with DyF<sub>3</sub> nanoparticles

MDMR. Session: Magnetic resonance in chemical and biological system

Chair: V. Volkov

Oral Talks

- I. Litvinov: Application of a pH-sensitive spin label in the EPR study of the ionized state of the active site in the Fpg-DNA complex
- A. Kaplin: Inner structure and sorption properties of graphene oxide membranes according to EPR and sorption experiments
- A. Raizvikh: EPR study of penetration of the unstructured RL2 protein into cancer cells using <sup>13</sup>C isotopomers of triarylmethyl radicals
- E. Kononenko: Obtaining high-resolution NMR spectra inside a working heterogeneous reactor

MDMR. Session: Magnetic resonance in low-dimensional and nano-systems. Molecular magnetics

Chair: R. Eremina

Invited Talks

V. Nadolinny: New EPR data on the nature of optically active centers in plastically deformed natural diamonds

R. Zaripov:  $T_m$  relaxation time study of  $Sc_2@C_{80}CH_2Ph$ 

M. Bowman: Extending spin coherence in open-shell donoracceptor macromolecules

MDMR / SPCT. Session: Magnetic resonance in chemical and biological system

Chair: Yu. Kandrashkin

Invited Talks

- A. van der Est: Optically detected magnetic resonance studies of the Chl F synthase enzyme
- V. Bagryansky: Decoherence of radical pairs due to spin selective recombination. Comparison of the results of three models

Oral Talks

A. Shernyukov: Behavior of TAM-radicals with a piperazine linker as a 5'-label for distance measurements in DNA duplexes by <sup>19</sup>F-ENDOR and MD

FRIDAY, September 29, 2023

#### Plenary Lecture

Chair: S. Khantimerov

Yuri Kusrayev: Long-range p-d exchange interaction in a ferromagnet-semiconductor hybrid structure

Chair: V. Glazkov

Oral Talks

M. Skorikov: Submillisecond charge-carrier spin relaxation in CsPb(Cl,Br)<sub>3</sub> perovskite nanocrystals in a glass matrix measured by hybrid radiooptical technique

- K. Tsiberkin: Numerical and analytical averaging of the free induction decay signals from small spin clusters
- D. Saritsky: Features of superparamagnetic resonance of iron clusters in nanocrystalline sodium titanate
- E. Alakshin: Helium-3 nuclear magnetic resonance in contact with rare-earth trifluoride particles
- MDMR. Session: Magnetic resonance in spin science and spin technology

Chair: R. Yusupov

Invited Talk

N. Lukzen: Analytical solution for the inverting pulses with constant adiabaticity

Oral Talks

- D. Zhelezniakova: Critical behavior of the EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> crystal as revealed by magnetic and microwave measurements
- S. Vasil'ev: Relaxation of multiple-quantum NMR coherences in dipolar coupled spin pair
- MDMR. Session: Magnetic resonance in chemical and biological system

Chair: R. Zaripov

Invited Talk

M. Yulikov: An updated view on the intermolecular contributions in the pulse dipolar EPR experiments

Oral Talks

- E. Golubeva: Thermoresponsive polymers from spin probe and spin label EPR spectroscopy point of view
- D. Osetrina: Structural investigations of fibril-forming peptide fragments of semenogelin1 protein
- A. Yakovlev: Assessing neurotransmitter levels using magnetic resonance spectroscopy during short visual stimulation

SPCT. Session: Magnetic phenomena in physics and chemistry Chair: R. Eremina

Invited Talk

E. Vavilova: Phase diagram and Kitaev-like behavior of the quasi-two-dimensional compound Na<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>SbO<sub>6</sub>

Oral Talks

- A. Bukharaev: Controlling the switching field of a submicron particle by means of thermally induced magnetoelastic effect
- A. Sukhanov: Oxygen defects in titanium dioxide crystals. EPR study
- O. Smirnova: Kinetics of exciton optical alignment and optical orientation effects in an ensemble of colloidal CdSe/CdS nanoplatelets

Closing of the Kazan Science Week 2023

MDMR. Session: Magnetic resonance in low-dimensional and nano-systems. Molecular magnetics

# Poster Session

# MDMR

- 1. <u>Alexandrov A.S.</u>, Shafigullin I.M., Skirda V.D.: Experimental low-field DNP setup with switchable magnetic fields
- 2. Arifullin M.: Elementary operations of quantum computation by using high spin ions and phase-modulated microwave pulses
- 3. Cao H., Sukhanov A.A., <u>Bakirov M.M.</u>, Zhao J., Kandrashkin Yu.E.: Relationship between the molecular structure and the triplet state properties of the bodipy dimers
- 4. Bogaychuk A.V.: Accounting material imperfections in the design of Halbach magnet arrays
- 5. <u>Boltenkova E.I.</u>, Garaeva A.M., Bogaychuk A.V., Alakshin E.M.: A study of self-assembly process of DyF<sub>3</sub> nanoparticles using <sup>1</sup>H NMR
- 6. <u>Brekotkin I.V.</u>, Fatkullin N.F., Saalwächter K.: A simple way to experimentally determine the correlation time by the double quantum resonance method in the case of exponential decay of the magnetic dipole-dipole correlation function
- 7. <u>Davydov D.R.</u>, Antonov D.O., Kovaleva E.G.: Application of neural networks for estimating magnetic parameters of EPR spectra of pH-sensitive nitroxide radicals
- 8. Kochetkov I.D., Davydov V.V., <u>Davydov R.V.</u>: Formation of a nutation signal in the flowing liquid at the noise level in the entire flow measurement range
- 9. <u>Falin M.L.</u>, Latypov V.A., . Korableva S.L: ESR of the rare-earth ions in  $CsCaF_3$  single crystals
- 10. <u>Farrakhov B.F.</u>, Fattakhov Ya.V.: Modification of the implanted silicon surface by a powerful light pulse
- Fattakhova M.Ya., Odivanov V.L., Fattakhov Ya.V., Krasnozhen V.N., Fedorova V.V., Akhatov A.F., Bekmacheva E.S., Lukashov A.D.: Development of tests to increase the specificity of diagnostics using dynamic MRI of patients with voice function disorder
- 12. <u>Galeev R.T.</u>, Zaripov R.B., Salikhov K.M.: Peculiarities of transient nutation in biradicals
- <u>Gavrilova T.P.</u>, Yagfarova A.R., Yatsyk I.V., Cherosov M.A., Batulin R.G., Deeva Yu.A., Chupakhina T.I., Eremina R.M.: Magnetic properties of Ln<sub>0.5</sub>Sr<sub>1.5</sub>Ti<sub>0.75</sub>Cu<sub>0.25</sub>O<sub>4</sub> (Ln = Pr, Nd) layered perovskite
- 14. <u>Goryunov Yu.</u>, Nateprov A.: Interplay of the d-impurities electrons and band electrons in the 3D Dirac semimetal Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>
- 15. <u>Gumarov G.G.</u>, Ibragimova M.I., Chushnikov A.I., Yatsyk I.V.: Two-dimensional normal distribution of zero field splitting parameters for EPR spectra of transferrin
- 16. <u>Ibragimova M.I.</u>, Chushnikov A.I., Gumarov G.G., Yatsyk I.V.: Axial symmetry line in X-band EPR spectra of human serum transferrin at helium temperatures
- 17. <u>Ivanov D.S.</u>, Skirda V.D., Melnikova D.L., Kazbaev T.A.: Correlation of NMR signal parameters with the supramolecular structure of oil
- 18. Kandrashkin Yu.E.: Electron and nuclear magnetic properties near ZEFOZ region

- 19. <u>Kashnikova M.E.</u>, Utkin N.A., Smolnikov A.G., Ogloblichev V.V., Piskunov Y.V., Sadykov A.F., Akramov D.F.:  ${}^{51}$ V NMR study of electronic structure and hyperfine interaction in chalcogenides  $Cr_xVSe_2$  (x  $\leq$  0.5)
- Zaripov R.B., <u>Khairutdinov I.T.</u>, Bakirov M.M., Kokorin A.I., Kálai T., Balog M.: Synthesis and EPR study of nitroxide radical single crystal
- 21. <u>Kolesova A.</u>, Islamov T., Sidorov I., Fattakhov Ya., Odivanov V.: Development of pulse sequences to improve the information of surveys of specialized magnetic resonance imaging system with 0.4 T magnetic field induction
- 22. <u>Kovycheva E.I.</u>, Tsiberkin K.B., Henner V.K.: Modeling the magnetic response of a functionalized carbon sphere
- 23. <u>Kupriyanova G.</u>, Mershiev I., Moiseeva E., Rafalskiy V.: <sup>1</sup>H NMR method for monitoring aspirin intake at therapeutic doses
- 24. Kulik L.V., Kobeleva E.S., <u>Kulikova A.V.</u>: Out-of-phase electron spin echo in photovoltaic composite of P3HT and single-walled carbon nanotubes
- 25. <u>Melnikova D.L.</u>, Skirda V.D., Alexandrov A.S., Ivanov D.S., Archipov R.V., Gnezdilov O.I., Ivanov A.A., Doroginitsky M.M., Kazbaev T.A., Valiullin A.L.: On the difficulties of classical MRI techniques application in porous media
- 26. <u>Mershiev I.</u>, Kupriyanova G.: Spin dynamics in domain walls with adiabatic pulse NMR excitation
- 27. <u>Murzakhanov F.F.</u>, Mamin G.V., Sadovnikova M.A., Gracheva I.N., Gafurov M.R.: Exploring the properties of the  $V_B$  defect in hBN: optical spin polarization, Rabi oscillations, and coherent nuclei modulation
- <u>Nurgazizov N.I.</u>, Chuklanov A.P., Bizyaev D.A., Bukharaev A.A., Bazan L.V., Shur V.Ya., Akhmatkhanov A.R.: FMR investigation of magnetic properties of planar Ni microparticles with square shape
- 29. <u>Parfenova D.A.</u>, Melnikova D.L., Skirda V.D.: Investigation of the features of the interaction of water molecules and saccharides in aqueous solutions by NMR
- <u>Popov D.V.</u>, Batulin R.G., Yatsyk I.V., Shustov V.A., Maiti T., Eremina R.M.: Studies of Sr<sub>2</sub>MnNbO<sub>6</sub> double perovskites
- 31. <u>Potapova A.A.</u>, Yankova T.S., Chumakova N.A.: Kinetics of spin probe release from graphene oxide membranes
- 32. <u>Pyataev A.V.</u>, Khayarov Kh.R., Galkina I.V.: Structural, magnetic and fluorescence characterization of Eu (III) Schiff base complexes with asymmetric ligands
- <u>Rebrov Y.V.</u>, Glazkov V.N., Berdonosov P.S., Murtazoev A.F., Dolgikh V.A.: High-frequency dielectric anomaly in a quasi-2D square kagomé lattice nabokoite family compounds
- 34. <u>Sadovnikova M.A.</u>, Mamin G.V., Murzakhanov F.F., Gafurov M.R., Petrakova N.V., Goldberg M.A., Komlev V.S.: Rare-earth-doped calcium phosphates for biomedical applications
- 35. <u>Sadovnikova M.A.</u>, Murzakhanov F.F., Yavkin B.V., Zverev D.G.: Low-cost ODMR attachment for commercial EPR spectrometers

- Saenko N.S., Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Ziatdinov A.M.: Magnetic resonance spectra of inhomogeneous conductors La<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>
- 37. <u>Saritsky D.A.</u>, Zheleznov V.V., Opra D.P., Ziatdinov A.M.: Electron paramagnetic resonance and charge compensation in nanocrystalline sodium titanate doped with copper ions
- <u>Shakurov G.S.</u>, Zaripov R.B., Potapov A.P., Vazhenin V.A., Artyomov M.Yu., Subbotin K.A., Shestakov A.V.: Cr<sup>4+</sup> centers in yttrium orthosilicate Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>
- <u>Shestakov A.V.</u>, Yatsyk I.V., Eremina R.M., Demishev S.V.: Spin fluctuation transition in the conical phase of MnSi
- Seidov Z.Y., Eremina R.M., Yatsyk I.V., <u>Shestakov A.V.</u>, Vagizov F.G., Shustov V.A., Badelin A.G., Karpasyuk V.K., Krug von Nidda H.-A.: Magnetic properties of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.05, 0.075 and 0.1)
- Sibgatullin T.A., Sautkina O.V., Mikshina P.V.: Plant cell dehydration models – monitoring by NMR relaxometry on subcellular level
- 42. <u>Simenido G.A.</u>, Zubanova E.M., Golubeva E.N.: Inhomogeneities in PNIPAM-albumin aqueous solutions: spin probe and spin label study
- <u>Slesareva Yu.</u>, Volkov M., Vavilova E., Chumakova N., Astvatsaturov D.A.: NMR study of acetonitrile intercalated into graphite oxide
- Soldatov T.A., Smirnov A.I., Syromyatnikov A.V.: Dynamics of the spin-liquid phase of the frustrated antiferromagnet Cs<sub>2</sub>CoBr<sub>4</sub>
- 45. <u>Sukhanov A.A.</u>, Mamedov M.D., Semenov A.Y., Salikhov K.M.: ESEEM study of electron transfer in menB complexes of photosystem I embedded into dry trehalose matrix
- 46. Bush A.A., Gotovko S.K., Ivanov V.Yu., Kozlov V.I., Kudimkina P.S., Nikolaev E.G., <u>Svistov L.E.</u>: Magnetic properties of quasi-two-dimensional LiCu<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, an example of quasi-two-dimensional solid Li<sup>+</sup>-Cu<sup>2+</sup> solution.
- <u>Tarasova A.A.</u>, Anisimov N.V., Pirogov Yu.A.: <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F MRI for recognizing RF coil circuits and constructing their sensitivity maps
- 48. <u>Tyumkina T.V.</u>, Idrisova S.M., Nurislamova R.R., TullyabaevaL.I. : Multinuclear <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>27</sup>Al and <sup>31</sup>P NMR spectroscopy in the study of the structure of the 3-spiro-substituted polycyclic borolanes, alumolanes and phospholanes
- <u>Uspenskaya Yu.A.</u>, Babunts R.A., Gurin A.S., Edinach E.V., Baranov P.G.: Features of the iron charge states in semi-insulating β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Fe identified by high-frequency electron paramagnetic resonance
- <u>Valiullin A.L.</u>, Skirda V.D., Ivanov D.S., Alexandrov A.S., Gnezdilov O.I., Doroginitsky M.M., Kazbaev T.A.: Design of a gradient coil system for nuclear magnetic resonance equipment
- <u>Volkov M.Yu.</u>, Sharipova A.R., Shaidullina A.F., Savostina L.I., Turanova O.A., Turanov A.N.: Study of conformations of 1-phenyl-3-(quinolin-8-ylamino)prop-2-en-1-one by NMR, UV-spectroscopy and DFT calculations

- 52. Wang H., Xiao X., Yan Y., Sukhanov A.A., Iagatti A., Doria S., Bussotti L., Zhao X., Zhao J., <u>Voronkova</u> <u>V.K.</u>, Di Donato M.: Long-lived charge separated states in compact electron donor-acceptor dyads: study of the photophysical property by using transient optical and magnetic resonance spectroscopies
- 53. <u>Yatsyk I.V.</u>, Eremina R.M., Moshkina E.M.: Spin-wave resonance in gallium iron oxide
- 54. <u>Yurtaeva S.V.</u>, Yatsyk I.V., Valieva A.I., Akulov A.N., Rumyantseva N.I.: The study of EPR spectra in fastgrowing buckwheat callus at different phases of its growth

#### SPST

- 1. <u>Abdullin A.F.</u>, Voronina E.V., Dulov E.N.: Ground state magnetic structure, spin dynamics and hyperfine interactions in ternary Fe-Al-B alloys
- <u>Belskaya N.A.</u>, Krasilin A.A., Eremin E.V., Chikurov D.S.: Synthesis, structural and magnetic properties of Ni<sub>2</sub>CrBO<sub>5</sub> oxyborate with ludwigite structure
- Povzner A.A., <u>Chernikova M.A.</u>, Volkov A.G., Nogovitsyna T.A.: Phase transitions in the chiral ferromagnetic MnSi
- <u>Gavrilova T.</u>, Deeva Yu., Yatsyk I., Cherosov M., Batulin R., Lyadov N., Khantimerov S.: Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-based composites as potential cathode materials for lithium-ion batteries: ESR, magnetization and electrochemical measurements
- 5. Goryunov Yu.V.: Transfer of spin state between the intermediate valence impurities by donor Dirac electrons
- <u>Kadikova A.Kh.</u>, Yanilkin I.V., Gumarov A.I., Gabbasov B.F., Zverev D.G., Tagirov L.R., Yusupov R.V.: Magnetic properties and spin Hall effects in Py/MnPt heterostructures
- Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A., Mamin R.F., Garifullin I.A.: Investigation of the features of a superconducting spin valve Fe1/Cu/Fe2/Cu/Pb on a piezoelectric substrate
- <u>Khaibullin R.I.</u>, Gumarov A.I., Sukhanov A.A., Rogov A.M., Kiiamov A.G., Vakhitov I.R., Valeev V.F., Zinatullin A.L.: Features of ferromagnetism in epitaxial SnO<sub>2</sub> films implanted with Co-ions at different temperatures
- Mamedov D.V., Eremina R.M., Yatsyk I.V., Vadnala S., Asthana S., Andronenko S.I., Misra S.K.: Electron spin resonance study of La<sub>0.7-x</sub>Eu<sub>x</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> manganite compounds
- 10. <u>Mamin R.F.</u>, Shaposhnikova T.S.: Magnetoelectric properties of magnetic nanostructures
- <u>Pyataev A.V.</u>, Strelnikova I.V., Ovsyannikov A.S., Islamov D.R., Dorovatovskii P.V., Solovieva S.E., Antipin I.S.: Evidencing of controlled spin state transition in binuclear Fe(III) complex supported calix[4]arene Schiff base
- 12. <u>Salamatin D.A.</u>, Kichanov S.E., Kostyleva I.E., Kulikova L.F., Bokov A.V., Kozlenko D.P., Tsvyashchenko A.V.: Pressure-induced crystal structure transformations in high-pressure prepared  $Bi_{1-x}Tb_xFeO_3$  compounds (x = 0.05, 0.1, and 0.3)
- 13. <u>Slesareva Yu.</u>, Kandrashkin Yu., Zaripov R., Vavilova E.: Transient spin coherence behavior of metal-oxamidato

complexes under multi-pulse sequences studied by solid-state <sup>1</sup>H NMR

- 14. <u>Sukhanov A.A.</u>, Ye K., Zhao J., Voronkova V.K.: Features of excited charge separation states and TADF effect in the naphthalene-phenothiazine dyads
- 15. Tsiberkin K.B.: Parametric excitation of magnetization waves in continuum model of diluted magnetic semiconductor
- Khaliullina A.V., Khakimzyanova A.R., Sashina A.N., Khakimov A.M., <u>Turanov A.N.</u>, Filippov A.V.: A lipid system in the ionic liquid – water mixtures studied by magnetic resonance measurements and molecular dynamics
- Sharipova A.R., Batueva E.E., Savostina L.I., Frolova E.N., Ageeva M.V., Cherosov M.A., Batulin R.G., Turanova O.A., <u>Turanov A.N.</u>: Mixed-valence iron complexes as multifunctional magnetic materials
- <u>Utkin N.A.</u>, Kashnikova M.E., Smolnikov A.G., Ogloblichev V.V., Piskunov Y.V., Sadykov A.F., Akramov D.F.: Hyperfine interactions in transition metal dichalcogenides Cr<sub>x</sub>NbSe<sub>2</sub> (x = 0.33, 0.5) according to <sup>93</sup>Nb NMR data

#### Итоговая конференция КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН

Секция физическая

Устная сессия

7 февраля 2024 года

Заседание 1. Председатель – д.ф.-м.н. Л. Р. Тагиров

- Морозова А.С., Кудрявцева Е.О., Зиганшина С.А. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Зиганшин М.А. (КФУ), Бухараев А.А.: Олигопептиды на основе фенилаланина: самосборка с формированием наноструктур и их свойства.
- Суханов А.А., Воронкова В.К. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Zhao J. (Даляньский технологический университет, Китай): Стратегия создания долгоживущих состояний с разделёнными зарядами в компактных донорно-акцепторных диадах.
- Жарков Д.К., Леонтьев А.В., Шмелёв А.Г., Нуртдинова Л.А., Никифоров В.Г.: Особенности апконверсионной люминесценции одиночной частицы YVO₄:Yb, Er.
- Сахин В.О., Куковицкий Е.Ф., Лядов Н.М., Камашев А.А., Гарифьянов Н.Н., Таланов Ю.И.: Поисковые исследования эффекта близости тонкой сверхпроводящей плёнки на топологическом изоляторе Bi<sub>1.08</sub>Sn<sub>0.02</sub>Sb<sub>0.9</sub>Te<sub>2</sub>S.

- <u>Validov A.A.</u>, Nasyrova M.I., Khabibullin R.R., Garifullin I.A.: Superconducting spin-valve structure Co1/Pb/ Co2 with insulator layers in F/S interfaces
- <u>Volkov M.Yu.</u>, Frolova E.N., Turanova O.A., Turanov A.N., Bazan L.V., Gafiyatullin L.G., Ovchinnikov I.V.: Study of a series of the Fe(III) complexes with photoisomerizable axial ligands by NMR, EPR and UVspectroscopy
- 21. <u>Yafarova G.G.</u>, Andrianov V.V., Kulchitchky V.A., Bazan L.V., Bogodvid T.K., Iyudin V.S., Bakirov M.M., Shaya-khmetov N.G., Fedorova E.V., Filipovich T.A., Nagibov A.V., Gainutdinov Kh.L.: EPR study of the nitric oxide content in hippocampus and liver of rats in the simulation of cerebral ischemia followed by reperfusion
- 22. <u>Yatsyk I.V.</u>, Eremina R.M., Moshkina E.M.: Investigation of gallium iron oxide by the ESR method
- <u>Zaripov R.B.</u>, Ulanov V.A.: Influence of additional iron impurities on properties of Nb<sup>4+</sup> paramagnetic centers embedded in BaF<sub>2</sub> crystals: results of EPR study
- <u>Petrov A.V.</u>, Nikitin S.I., Tagirov L.R., Kamzin A.S., Yusupov R.V.: Nonthermal photoinduced reduction of the coercivity in thin epitaxial films of the L1<sub>0</sub>-phase FePt and FePt<sub>0.84</sub>Rh<sub>0.16</sub>

Заседание 2. Председатель – д.ф.-м.н. Ю. И. Таланов

- Зарипов Р.Б., Кандрашкин Ю.Е.: Зависимость времени поперечной релаксации в диметаллофуллерене Sc<sub>2</sub>@ C<sub>80</sub>CH<sub>2</sub>Ph от проекции ядерного спина.
- 6. Железнякова Д.Е., Гимазов И.И., Зарипов Р.Б. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Перваков К.С., Пудалов В.М. (Центр им. В. Л. Гинзбурга, Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва), Таланов Ю.И. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН): Критическое поведение магнитной системы EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> вблизи температуры упорядочения.
- Шахмуратов Р.Н.: Генерация коротких импульсов с помощью фильтрации фазово-модулированного излучения непрерывного лазера.
- Садчиков Ю.В., Файзуллин А.М., Ашихмин А.Н., Русских И.В. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Хамзин А.Г., Зигангиров В.Р. (КНИТУ-КАИ): Импортозамещение и не только. Двигатель КАМАЗ-667 – задачи механики.

Заседание 3. Председатель – д.ф.-м.н. Р. М. Ерёмина

 Салихов К.М., Бакиров М.М., Хайрутдинов И.Т., Зарипов Р.Б.: Дальнейшее развитие парадигмы спинового обмена и его проявления в ЭПР спектрах разбавленных растворов радикалов.

- Петров А.В., Никитин С.И.(КФУ), Тагиров Л.Р. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Камзин А.С., Юсупов Р.В. (КФУ): Нетепловая фотоиндуцированная редукция коэрцитивного поля в тонких эпитаксиальных плёнках L10-фазы FePt и FePt<sub>0.84</sub>Rh<sub>0.16</sub>.
- Гаврилова Т.П., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Рогов А.М., Коновалов Д.А., Хантимеров С.М., Степанов А.Л.: Образование слоёв нанопористого Ge различной морфологии при имплантации с-Ge ионами Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup> и Bi<sup>+</sup> с энергиями 10–40 кэВ.
- 12. Шагалов В.А.: Широкополосный приёмник для ЯМР томографа.

Заседание 4. Председатель – к.ф.-м.н. С. М. Хантимеров

- 13. Евсеев К.В., Гумарова И.И., Мамин Р.Ф.: Изучение явления обратной манитострикции в гетероструктурах на основе сегнетоэлектрика и ферромагнетика с помощью расчётов из первых принципов.
- 14. Баталов Р.И., Шмелёв А.Г. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Тысченко И.Е., Володин В.А., Попов В.П., Сы Чж. (ИФП СО РАН, Новосибирск): Структура и оптические свойства тонких плёнок SiO<sub>2</sub>, имплантированных ионами индия и мышьяка.
- 15. Тарасов В.Ф., Соловаров Н.К., Суханов А.А. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Заварцев Ю.Д. (Институт общей физики РАН, Москва): Магнито-электрическое возбуждение резонансных переходов в электронной спиновой системе примесных ионов Er-167 в ортосиликате иттрия (Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>).

#### Стендовая сессия

14 февраля 2024 года

- Чукланов А.П., Морозова А.С., Нургазизов Н.И., Митюшкин Е.О., Жарков Д.К., Леонтьев А.В., Никифоров В.Г.: Прецизионное перемещение люминесцентных апконверсионных наночастиц по поверхности с использованием методов сканирующей зондовой микроскопии.
- Бизяев Д.А., Чукланов А.П., Нургазизов Н.И., Бухараев А.А., Кудрявцева Е.О.: Переключение намагниченности в субмикронных частицах Ni, сформированных на поверхности кристалла трибората лития.
- Нургазизов Н.И., Бизяев Д.А., Чукланов А.П., Бухараев А.А.: Влияние одноосного механического напряжения и размеров Ni микрочастицы на её доменную структуру.
- 4. Суханов А.А., Воронкова В.К. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Zhao J. (Даляньский технологический университет, Китай): Изучение фотофизических свойств компактных донорно-акцепторных диад методами времяразрешённой оптической и ЭПР-спектроскопии.
- 5. Зарипов Р.Б., Уланов В.А.: Новые димерные центры в ионном кристалле BaF<sup>2+</sup>:Cu.

- 6. Зарипов Р.Б., Шакуров Г.С.: Наблюдение методом ЭПР тетраэдрических ионов Cr<sup>4+</sup> в силикате иттрия.
- 7. Суханов А.А., Салихов К.М. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Мамедов М.Д., Семёнов А.Ю. (НИИ Физикохимической биологии имени А. Н. Белозерского МГУ): ESEEM-исследование переноса электронов в комплексах menB фотосистемы I в трегалозной матрице.
- 8. Гайнутдинов Х.Л., Андрианов В.В., Базан Л.В. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Яфарова Г.Г., Богодвид Т.Х. (КФУ), Замаро Т.С., Токальчик Ю.П., Филиппович Т.А., Кульчицкий В.А. (Институт физиологии НАН Беларуси): Влияние интраназальной имплантации мезенхимальных стволовых клеток на уровень монооксида азота в гиппокампе в модели церебральной ишемии (ограничение доступа кислорода) у крыс.
- 9. Зарипов Р.Б., Галеев Р.Т., Салихов К.М.: Некоторые особенности нутации в бирадикалах.
- 10. Кандрашкин Ю.Е.: Магнитные свойства электрона и ядра вблизи области ZEFOZ.
- Бакиров М.М., Кандрашкин Ю.Е., Суханов А.А., Zhao J. (Даляньский технологический университет, Китай): Связь между молекулярной структурой и свойствами триплетного состояния димеров Bodipy.
- 12. Зарипов Р.Б., Хайрутдинов И.Т.: Запись двоичного кода микроволновыми импульсами на поперечной намагниченности радикала TCNE.
- 13. Яцык И.В., Ерёмина Р.М. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Мошкина Е.М. (ИФ ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск), Попов Д.В. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН, КФУ), Шестаков А.В. (ИОФ РАН): Магнитные свойства Fe<sub>1.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>O<sub>3</sub> измеренные методом электронного спинового резонанса.
- 14. Ликеров Р.Ф., Попов Д.В., Ерёмина Р.М. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Шафикова А.Э. (КФУ): Расчёт параметров кристаллического поля с учётом поправки плотность-плотность для редкоземельных элементов в диэлектрических кристаллах.
- 15. Шакуров Г.С., Лядов Н.М. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Асатрян Г.Р. (ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург), Петросян А.Г., Ованесян К.Л. (Институт Физических Исследований, Аштарак-2, Армения): Антисайт-дефекты и тригональнй центр Ho<sup>3+</sup> в кристалле Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.
- 16. Попов Д.В., Шустов В.А., Гаврилова Т.П., Ерёмина Р.М. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Черосов М.А. (КФУ), Мошкина Е.М. (ИФ ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск): Магнетизм людвигитов Мп<sub>3-х</sub>Со<sub>х</sub>ВО<sub>5</sub>.
- Попов Д.В., Ерёмина Р.М., Яцык И.В., Фазлижанов И.И. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Батулин Р.Г., Черосов М.А. (КФУ), . Чупахина Т.И, Деева Ю.А. (ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург): Магнитные свойства двойных перовскитов.
- Фалин М.Л., Латыпов В.А. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Хайдуков Н.М. (ИОНХ РАН, Москва): ЭПРспектроскопия редкоземельных ионов в кристаллах типа эльпасолита.

- 19. Шарипова А.Р. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Батуева Е.Е. (КФУ), Савостина Л.И., Фролова Е.Н. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Агеева М.В. (КИББ), Черосов М.А., Батулин Р.Г. (КФУ), Туранова О.А., Туранов А.Н. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН): Смешанновалентные комплексы Fe(III) как молекулярные магнитные материалы.
- 20. Волков М.Ю., Фролова Е.Н., Туранова О.А., Туранов А.Н., Базан Л.В., Гафиятуллин Л.Г., Овчинников И.В.: Изучение серии комплексов Fe(III) с фотоиндуцированными аксиальными лигандами методами ЯМР, ЭПР и УФ спектроскопии.
- 21. Волков М.Ю., Шарипова А.Р. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Шайдуллина А.Ф. (КФУ), Савостина Л.И., Туранова О.А., Туранов А.Н. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН): Исследование конформации 1-фенил-3-(8-хинолинамино) проп-2-ен-1-он методами ЯМР, УФ-спектроскопии и DFT.
- 22. Юртаева С.В., Яцык И.В. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Валиева А.И., Акулов А.Н., Румянцева Н.И. (КИББ): Трансформация спектров ЭПР культуры неморфогенных клеток гречихи татарской в процессе роста и деления клеток.
- 23. Гарипов Р.Р., Львов С.Г., Хантимеров С.М., Сулейманов Н.М.: Определение порога перколяции и механизмов формирования перколяционной структуры в композиционном материале во внешних электрических полях.
- 24. Фатыхов Р.Р., Гаврилова Т.П., Ягфарова А.Р., Лядов Н.М., Хантимеров С.М., Сулейманов Н.М.: ЭПР в нестехиометрическом кобальтите Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> и исследование влияния деградационных процессов на свойства системы Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>.
- Фаррахов Б.Ф., Фаттахов Я.В., Степанов А.Л.: Модификация поверхности имплантированного кремния и германия импульсным световым отжигом для нужд солнечной энергетики.
- 26. Нуртдинова Л.А., Леонтьев А.В., Митюшкин Е.О., Жарков Д.К., Шмелёв А.Г. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Заиров Р.Р., Федоренко С.В., Мустафина А.Р. (ИОФХ), Никифоров В.Г. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН): Создание и применение композитных люминесцентных сенсоров температуры NaY<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, [Ru(dipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> для биологических задач.
- 27. Митюшкин Е.О., Шмелёв А.Г., Леонтьев А.В., Нуртдинова Л.А., Жарков Д.К., Никифоров В.Г.: Синтез и гидрофилизация поверхности люминофоров NaYF<sub>4</sub>:Yb, Ег для их применения в биологических средах.
- Нуртдинова Л.А., Леонтьев А.В., Митюшкин Е.О., Жарков Д.К., Шмелёв А.Г., Никифоров В.Г.: Особенности поляризационного отклика одиночных наностержней NaYbF<sub>4</sub>:Er.
- Шафеев Н.М., Акатьев Д.О., Турайхатов Д.А., Калачёв А.А.: Квантовые функции хеширования на основе орбитального углового момента света.
- Гилямова Л.Р., Турайханов Д.А., Калачёв А.А.: Компенсация искажений турбулентной атмосферы с помощью адаптивной оптики.

- Шмакова А.Л., Латыпов И.З., Калачёв А.А.: Коррелированные пары фотонов в суженных волокнах под действием фемтосекундной лазерной накачки.
- 32. Турайханов Д.А., Латыпов И.З., Шкаликов А.В., Калачёв А.А.: Источник узкополосных запутанных пар фотонов для квантового повторителя на основе твердотельной квантовой памяти.
- 33. Шегеда А.М. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Кораблева С.Л. (КФУ), Морозов О.А., Лисин В.Н., Соловаров Н.К., Тарасов В.Ф. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН): Проявление памяти и бабочка в фотонном эхо на ионах эрбия в LuLiF<sub>4</sub> и YLiF<sub>4</sub>.
- 34. Перминов Н.С., Моисеев С.А.: Многорезонаторная квантовая память с многоцикловым хранением информации.
- 35. Шкаликов А.В., Шиндяеев О.П.: Датчики температуры на вытянутых волокнах.
- Дудалов А.С., Калачёв А.А.: Предвещаемые однофотонные кубиты из фотонных молекул.
- 37. Базаров В.В., Бегишев Е.М., Валеев В.Ф., Вахитов И.Р., Гумаров А.И., Зиннатуллин А.Л. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Киямов А.З. (КФУ), Нуждин В.И., Хайбуллин Р.И. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН): Структурные, магнитные и электрические свойства эпитаксиальных плёнок TiO<sub>2</sub> с имплантированной примесью кобальта.
- 38. Хайбуллин Р.И., Гумаров А.И., Суханов А.А., Рогов А.М. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Киямов А.Г. (КФУ), Вахитов И.Р., Валеев В.Ф., Зиннатуллин А.Л. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН): Особенности ферромагнетизма в эпитаксиальных плёнках SnO<sub>2</sub>, имплантированных ионами Со при различной температуре.
- 39. Баталов Р.И., Камалов Р.Ф.: Трёхмерное моделирование импульсного лазерного нагрева монокристалла кремния в среде Comsol Multiphysics.
- 40. Гумаров Г.Г., Ибрагимова М.И., Чушников А.И., Яцык И.В.: Двумерное нормальное распределение параметров расщепления нулевого поля в спектрах ЭПР трансферрина.
- Ибрагимова М.И., Чушников А.И., Гумаров Г.Г., Яцык И.В.: Идентификация линии с g ≈ 6.0 в спектрах ЭПР сыворотки крови человека.
- 42. Гафарова А.Р., Гумаров Г.Г., Зарипов Р.Б., Рыбин Д.С., Коныгин Г.Н.: ЭПР-исследование механоактивированного гамма-облучённого моногидрата глюконата кальция.
- 43. Горюнов Ю.В. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Натепров А.Н.: (Институт прикладной физики Молдавского государственного университета, Кишинёв, Молдова) Взаимовлияние электронов d-примесей и зонных электронов в 3D-дираковском полуметалле Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>.
- 44. Горюнов Ю.В.: Роль дираковских электронов в транспорте спиновых состояний f-примесей в топологическом полуметалле.
- 45. Сахин В.О., Куковицкий Е.Ф., Лядов Н.М., Камашев А.А., Гарифьянов Н.Н., Таланов Ю.И.: Поисковые исследования эффекта близости тонкой сверхпроводящей плёнки на топологическом изоляторе Bi<sub>1.08</sub>Sn<sub>0.02</sub>Sb<sub>0.9</sub>Te<sub>2</sub>S.

- 46. Эндерова Т.Н., Сахин В.О., Зарипов Р.Б., Куковицкий Е.Ф., Таланов Ю.И.: Исследование магнетосопротивления и микроволнового поглощения трёхмерного топологического изолятора Bi<sub>1.1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Sb<sub>0.9</sub>Te<sub>2</sub>S.
- 47. Железнякова Д.Е., Гимазов И.И., Зарипов Р.Б. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Перваков К.С., Пудалов В.М. (Центр им. В. Л. Гинзбурга, Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва), Таланов Ю.И. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН): Критическое поведение магнитной системы EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> вблизи температуры упорядочения.

### Участие сотрудников в конференциях

XXVII Международный симпозиум "Нанофизика и наноэлектроника", 13–16 марта 2023, Нижний Новгород, Россия

- Бизяев Д.А., Нургазизов Н.И., Бухараев А.А., Чукланов А.П., Шур В.Я., Ахматханов А.Р.: МСМ исследования магнитной структуры Ni микрочастиц с конфигурационной анизотропией (стенд.)
- Бизяев Д.А., Чукланов А.П., Нургазизов Н.И., Бухараев А.А., Базан Л.В., Шур В.Я., Ахматханов А.Р.: МСМ и ФМР исследование изменения магнитных свойств Ni микрочастиц под действием одноосных механических напряжений (устн.)
- Валидов А.А., Насырова М.И., Хабибуллин Р.Р., Гарифуллин И.А.: Исследование конструкции сверхпроводящего спинового клапана CoO<sub>x</sub>/Co/Pb/Co с изоляционными слоями (стенд.)
- Камашев А.А., Валидов А.А., Гарифьянов Н.Н., Мамин Р.Ф., Гарифуллин И.А.: Использование пьезоэлектрической подложки PMN-PT в тонкоплёночной структуре Co/Al/Fe/Pb (стенд.)
- Камашев А.А., Гарифьянов Н.Н., Валидов А.А., Фоминов Я.В., Гарифуллин И.А.: Различные модели конструкций сверхпроводящего спинового клапана (устн.)
- Морозова А.С., Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Нургазизов Н.И., Чукланов А.П.: Создание методом сканирующей зондовой литографии никелевых микрочастиц с конфигурационной анизотропией (стенд.)
- Морозова А.С., Зиганшина С.А., Кудрявцева Е.О., Бухараев А.А., Зиганшин М.А.: Самосборка короткоцепных олигопептидов с образованием микро- и нанообъектов и их свойства по данным СЗМ (устн.)
- Нургазизов Н.И., Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Чукланов А.П.: Сравнение реакции доменной структуры различных ферромагнитных микрочастиц на действие одноосного механического напряжения (устн.)
- Нургазизов Н.И., Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Чукланов А.П., Базан Л.В., Шур В.Я., Ахматханов А.Р.: МСМ и

- 48. Камашев А.А., Гарифьянов Н.Н., Валидов А.А., Катаев В.Е. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН), Фоминов Я.В., Осин А.С. (Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау), Гарифуллин И.А. (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН): Расширение рабочего температурного окна сверхпроводящего спинового клапана.
- Гумарова И.И., Мамин Р.Ф.: Предсказание электронных и магнитных свойств гетероструктуры LaMnO<sub>3</sub>/ BaTiO<sub>3</sub> с помощью теории функционала плотности.
- 50. Чибирев А.О., Леонтьев А.В., Банников М.И., Мамин Р.Ф.: Влияние света на сопротивление гетероструктуры  $LaMnO_3/Bi_4Ti_3O_{12}/Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3/MgO.$

ФМР исследование изменения магнитных свойств Ni микрочастиц под действием одноосных механических напряжений (стенд.)

- Таланов Ю.И., Гимазов И.И., Чареев Д.А., Васильев А.Н.: Исследование рассеяния носителей тока на магнитных и нематических флуктуациях в кристаллах халькогенидов железа (приглашённый)
- Чукланов А.П., Морозова А.С., Нургазизов Н.И., Митюшкина Е.О., Жарков Д.К., Леонтьев А.В., Никифоров В.Г.: Использование сканирующей зондовой микроскопии для прецизионного перемещения апконверсионных наночастиц по поверхности (стенд.)

The 15th International Meeting on Ferroelectricity, March 26–30, 2023, Tel Aviv, Israel

- Gumarova I.I., Evseev A., Zagidullina A.E., Mamin R.F.: DFT investigation of heterostructures with ferroelectric overlayer: 2DEG, Rushba effect, ME coupling (poster)
- Mamin R.F.: Creation and manipulation of quasi-twodimensional high-conductivity interfaces of ferroelectric/ dielectric heterostructures (poster)

DPG Spring Meetings, March 26-31, 2023, Dresden

Seidov Z., Krug von Nidda H.-A., Kiiamov A., Kuznetsov M., Tsurkan V., Filippova I., Croitori D., Mayr F., Widmann S., Vagizov F., Tayurskii D., Tagirov L.R.: Spin reduction in the covalent chain antiferromagnets RbFeSe<sub>2</sub> and KFeS<sub>2</sub> (poster)

# 56th Annual International Meeting of the ESR Spectroscopy Group of the Royal Society of Chemistry, March 27–30, 2023, Leeds, England

Ciuti S., Panariti D., Levorin L., Gobbo M., Kandrashkin Yu.E., Est A.V.D., Valentin M.D.: Triplet-radical electron spin polarization transfer in weakly coupled systems International School-Conference Spinus-2023 "Magnetic Resonance and its Applications", March 27–30, 2023, Saint Petersburg, Russia

- Gafarova A.R., Gumarov G.G., Zaripov R.B., Rybin D.S., Konygin G.N.: EPR study of mechanically activated calcium gluconate monohydrate irradiated with gamma quanta (poster)
- Khairutdinov I.T., Volkov M.Yu., Zaripov R.B., Bakirov M.M.: Increasing the effective relaxation time in Carr-Purcell-Meiboom-Gill sequence

XXXIV Уральская конференция с международным участием "Физические методы неразрушающего контроля" (Янусовские чтения), 20–21 апреля 2023 г., Пермь, Россия

Желева ЕБ., Семашко В.В., Шавельев А.А., Морозов О.А., Кяшкин В.М., Карабутов А.А., Бродниковский Ю.П.: Исследование совершенства структуры кристаллов LiCaAlF<sub>6</sub> методами лазерной акустики

8th International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM-2023), May 04–11, 2023, Ölüdeniz-Fethiye, Türkiye

- Popov D.V., Yatsyk I.V., Batullin R.G., Cherosov M.A., Chupakhina T.I., Deeva Yu.A., Maiti T., Eremina R.M.: Phase separation in double perovskite oxides
- Popov D.V., Gavrilova T.P., Cherosov M.A., Shustov V.A., Moshkina E.M., Fazlizhanov I.I., Eremina R.M.: Magnetic properties of Ludwigites Mn<sub>1.17</sub>Co<sub>1.83</sub>BO<sub>5</sub> and Mn<sub>1.39</sub>Co<sub>1.61</sub>BO<sub>5</sub>

IV Международная научная конференция "Современные проблемы нейробиологии", 18–20 мая 2023, Ярославль, Россия

Андрианов В.В., Яфарова Г.Г., Базан Л.В., Арсланов А.И., Бикчентаева Л.М., Филипович Т.А., Шанько Ю.Г., Кульчицкий В.А., Гайнутдинов Х.Л.: Изменение содержания оксида азота в гиппокампе крыс после травмы и геморрагического инсульта мозга

XI Международная конференция "Дискретные модели в теории управляющих систем", 26–29 мая 2023 г., Москва и Подмосковье, Россия

Аблаев Ф.М., Васильев А.В.: Анализ амплитудной формы квантовой хеш-функции

II Международная конференция "Физика конденсированных состояний", посвящённая 60-летию ИФТТ РАН, 29 мая–2 июня 2023, Черноголовка, Россия

- Гумаров А.И., Янилкин И.В., Столяров В.С., Киямов А.Г., Юсупов Р.В., Хайбуллин Р.И., Тагиров Л.Р.: Магнитные свойства тонких плёнок сплава Pd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub> (x = 0.01–0.08) (стенд.)
- Камашев А.А., Гарифьянов Н.Н., Валидов А.А., Большаков С.А., Мамин Р.Ф., Гарифуллин И.А.: Исследование тонкоплёночной мультислойной структуры Co/Al/Fe/ Pb на пьезоэлектрической подложке PMN-PT (стенд.)

Камашев А.А., Гарифьянов Н.Н., Валидов А.А., Фоминов Я.В., Гарифуллин И.А.: Рабочие конструкции сверхпроводящего спинового клапана (устн.)

Маликов И., Чугунов В., Ермаков М., Мещеряков В., Лядов Н.М., Нуртдинова Л.А., Салахов М., Тагиров Л.Р.: Структура, валентные состояния и оптические свойства тонкоплёночного оксида вольфрама, синтезированного в условиях близости границы перехода металл-изолятор (устн.)

Маликов И.Ф., Лядов Н.М., Тагиров Л.Р.: Синтез и исследование электрохромных оксидов вольфрама с анионным и катионным легированием (стенд.)

- Мамин Р.Ф.: Исследование свойств интерфейсов плёночных гетероструктур сегнетоэлектрик/диэлектрик (стенд.)
- Мамин Р.Ф., Шапошникова Т.С.: Магнитоэлектрические свойства скирмионо-подобных структур (стенд.)
- Салихов К.М.: Развитие новой парадигмы спинового обмена с учётом формирования коллективных мод в разбавленных растворах парамагнитных частиц (пленарный)
- Хайбуллин Р.И., Базаров В.В., Вахитов И.Р., Гумаров А.И., Гумаров Г.Г., Жарков Д.К., Лядов Н.М., Суханов А.А., Шмелёв А.Г., Тагиров Л.Р.: Влияние кислородных вакансий на явление ферромагнетизма в оксидном полупроводнике (TiO<sub>2</sub>) с имплантированной примесью кобальта (пленарный, приглашённый)

52-я Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, 30 мая-01 июня 2023 г., Москва, Россия

- Баталов Р.И., Новиков Г.А., Файзуллин Д.А., Курбатова Н.В., Герасимов К.И.: Импульсная ионная обработка и термический отжиг сапфира, имплантированного ионами хрома (стенд.)
- Баталов Р.И., Файзуллин Д.А., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Рогов А.М., Степанов А.Л.: Со-имплантация кремния ионами индия, мышьяка и сурьмы для формирования наночастиц узкозонных АЗВ5 полупроводников, перспективных для ИК-фотоприёмников. (стенд.)
- Степанов А.Л.: Ионная имплантация: нанопористый германий (устн.)
- Фаррахов Б.Ф., Фаттахов Я.В.: Определение оптической дифракцией энергии активации твердофазной рекристаллизации в Si(111) имплантированном ионами Р<sup>+</sup> (стенд.)

19-й Международный междисциплинарный конгресс "Нейронаука для медицины и психологии", 30 мая–10 июня 2023 г., Судак, Россия

Гайнутдинов Х.Л., Кульчицкий В.А., Андрианов В.В., Яфарова Г.Г., Базан Л.В., Богодвид Т.Х., Бакиров М.М., Филипович Т.А., Шанько Ю.Г., Иванова Е.С., Тарасова Е.В.: ЭПР исследование содержания оксида азота и меди в мозге крыс после ишемического воздействия MRSI's 35th Annual General Meeting, June 26, 2023, Mumbai, India

Popov D.V., Batullin R.G., Chupakhina T.I. , Eremina R.M., Maiti T.: The studies of the double perovskite  $Sr_2ANbO_{6-d}$ (A = Cr, Fe, Mn)

Samarkand International Symposium on Magnetism (SISM-2023), July 2–6, 2023, Samarkand, Uzbekistan

- Eremina R.M., Popov D.V., Batulin R.G., Cherosov M.A., Moshkina E.M.: Magnetism of ludwigites Mn<sub>1.17</sub>Co<sub>1.83</sub>BO<sub>5</sub> and Mn<sub>1.39</sub>Co<sub>1.61</sub>BO<sub>5</sub>
- Eremina R.M., Popov D.V., Batulin R.G., Yatsyk I.V., Cherosov M.A., Chupakhina T.I., Deeva Yu.A., Maiti T.: Phase transitions in Sr<sub>2</sub>MeNbO<sub>6</sub> (Me = Mn, Cr, Fe) double perovskites
- Glazkov V.N., Sosin S.S., Iafarova A.F., Andreev G.Yu., Batulin R.G., Korableva S.L., Morozov O.A., Romanova I.V.: Magnetic frustration and magnetocaloric effect in a dipolar-heisenberg magnet LiGdF<sub>4</sub>
- Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A., Kataev V., Fominov Ya.V., Garifullin I.A.: Expanding the operational temperature window of a superconducting spin valve (приглашённый)
- Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A., Mamin R.F., Garifullin I.A.: Investigation of the features of a superconducting spin valve Fe1/Cu/Fe2/Cu/Pb on a piezoelectric substrate PMN-PT (poster)
- Popov D.V., Batulin R.G., Yatsyk I.V., Eremina R.M.: Magnetization, transport and ESR properties of Sr<sub>2</sub>MnNbO<sub>6</sub> double perovskites
- Romanova I.V., Abe S., Andreev G.I., Cherosov M.A., Gilmutdinov I.F., Kiiamov A.G., Korableva S.L., Matsumoto K., Nuzhina D.S., Morozov O.A., Semakin A.S., Ubukata K., Tagirov M.S.: Magnetic properties of micro-and nanosized powders and single crystals of LiREF<sub>4</sub> (RE = Tb, Dy, Yb)
- Sosin S.S., Smirnov A.I., Soldatov T.A., Iafarova A.F., Edel'man V.S., Korableva S.L., Morozov O.A., Romanova I.V.: Magnetic ordering in a dipolar magnet LiGdF<sub>4</sub>

31st Annual International Laser Physics Workshop, July 3–7, 2023, online format on Zoom

Shakhmuratov R.N.: Gamma-echo in optical domain

International Workshop "Superconducting and Magnetic Hybrid Structures", July 11–15, 2023, Dubna, Russia Kamashev A.A.: Various models of superconducting spin valve (oral)

V International Baltic Conference on Magnetism, August 20–24, 2023, Svetlogorsk, Russia

Gavrilova T.P., Deeva Yu.A., Yatsyk I.V., Cherosov M., Batulin R., Lyadov N.M., Khantimerov S.M.: Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-based composites as potential cathode materials for lithiumion batteries: ESR, magnetization and electrochemical measurements (poster) Gavrilova T.P., Yagfarova A.R., Yatsyk I.V., Cherosov M.A., Batulin R.G., Deeva Yu.A., Chupakhina T.I., Eremina R.M.: Magnetic properties of Ln<sub>0.5</sub>Sr<sub>1.5</sub>Ti<sub>0.75</sub>Cu<sub>0.25</sub>O<sub>4</sub> (Ln = Pr, Nd) layered perovskite (poster)

XXVI Международная конференция "Взаимодействие ионов с поверхностью" (ВИП-2023), 21–25 августа, 2023 г., Ярославль, Россия

Степанов А.Л.: Формирование слоёв нанопористого германия методом ионной имплантации и их приложения

International Conference Materials Science and Nanotechnology (MSN-2023), August 27–30, 2023, Ekaterinburg, Russia

Bizyaev D.A., Bukharaev A.A., Nurgazizov N.I., Chuklanov A.P.: Thermal magnetization switching in rectangular submicron Ni particles on Lithium Triborate (oral)

Chibirev A.O., Leontyev A.V., Garif'yanov N.N., Bannikov M.I., Mamin R.F.: Effect of light on the resistance of the LaMnO<sub>3</sub>/Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>/Ba<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>TiO<sub>3</sub>/MgO and Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>/LaMnO<sub>3</sub>/Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>/MgO heterostructures

- Chuklanov A.P., Nurgazizov N.I., Mityushkin E.O., Zharkov D.K., Leontyev A.V., Nikiforov V.G.: Using atomic-force microscope for isolation a single upconversion luminescent nanoparticle (poster)
- Evseev K.V., Gumarova I.I. (Piyanzina I.I.), Mamin R.F.: Ab initio characterization of magnetoelectric coupling in ferromagnet/ferroelectric heterostructures
- Gumarova I.I. (Piyanzina I.I.), Evseev A.A., Evseev K.V., Mamin R.F.: Using ferroelectrics to tune the electronic and magnetic properties of heterostructures
- Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A., Kataev V., Fominov Ya.V., Garifullin I.A.: Record value of the operating temperature zone of a superconducting spinvalve with two ferromagnetic Heusler alloy layers (poster)
- Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A., Mamin R.F., Garifullin I.A.: Superconducting spin valve Fe1/Cu/ Fe2/Cu/Pb on a piezoelectric substrate PMN-PT (oral)
- Kudryavtseva E.O., Morozova A.S., Ziganshina S.A., Ziganshin M.A., Bukharaev A.A.: Self-assembly of the dipeptide L-Alanyl-L-Phenylalanine under the action of methanol vapor with the formation of micro- and nanostructures (poster)
- Mamin R.F.: Investigations of high-conductivity interfaces of heterostructures ferroelectric/dielectric
- Shaposhnikova T.S., Mamin R.F.: Magnetoelectric properties of skyrmion-like structures
- Validov A.A., Nasyrova M.I., Khabibullin R.R., Garifullin I.A.: Superconducting spin-valve structure Co1/Pb/Co2 with insulator layers in F/S interfaces (poster)

The 30th International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'23), September 18–21, 2023, Samara, Russia

Semashko V.V., Shakurov G.S., Nizamutdinov A.S., Pudovkin M.S., Kharintsev S.S., Morozov O.A., Korableva S.L., Dokudovskaja A.K., Gazizov A.R.: On the opportunity of THz radiation detection using fluoride nanoparticles Semashko V.V., Shakurov G.S., Nizamutdinov A.S., Pudovkin M.S., Kharintsev S.S., Morozov O.A., Korableva S.L., Dokudovskaja A.K., Gazizov A.R.: On the opportunity of THz radiation detection using fluoride nanoparticles

Semashko V.V., Shakurov G.S., Nizamutdinov A.S., Pudovkin M.S., Kharintsev S.S., Morozov O.A., Korableva S.L., Dokudovskaja A.K., Gazizov A.R.: On the opportunity of THz radiation detection using fluoride nanoparticles

Kazan Science Week. International Conferences "Modern Development of Magnetic Resonance" and "Spin Physics, Spin Chemistry and Spin Technology", September 25–30, 2023, Kazan, Russia

- Bayazitov A.A., Fakhrutdinov A.R., Fattakhov Ya.V., Odivanov V.L., Shagalov V.A.: Development of receiving sensors for new nuclei for specialized MRI system with a field of 0.4 T (oral)
- Bizyaev D.A., Bukharaev A.A., Nurgazizov N.I., Chuklanov A.P.: Controlling the switching field of a submicron particle by means of thermally induced magnetoelastic effect (invited)
- Enderova T.N., Sakhin V.O., Talanov Yu.I.: Mechanisms of magnetoresistance of the Bi<sub>1.1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Sb<sub>0.9</sub>Te<sub>2</sub>S topological insulator studied by transport measurements (oral)
- Eremina R.M., Popov D.V., Batulin R.G., Yatsyk I.V., Vagizov F.G., Zinatullin A.L., Cherosov M.A., Chupakhina T.I., Deeva Yu.A., Maiti T.: Phase transitions in Sr<sub>2</sub>FeNbO<sub>6</sub> double perovskites (oral)
- Eremina R.M., Popov D.V., Gavrilova T.P., Shustov V.A., Cherosov M.A., Moshkina E.M.: Magnetism and specific heat of ludwigites (oral)
- Falin M.L., Latypov V.A., Korableva S.L.: ESR of the rareearth ions in CsCaF<sub>3</sub> single crystals (poster)
- Farrakhov B.F., Fattakhov Ya.V.: Modification of the implanted silicon surface by a powerful light pulse (poster)
- Fattakhov Ya.V., Odivanov V.L., Khadeev T.G., Kornienko A.V., Nizamov R.M., Ezhkov V.O.: Application of a specialized MRI system for accelerated selection and control in biology and agriculture (oral)
- Fattakhova M.Ya., Odivanov V.L., Fattakhov Ya.V., Krasnozhen V., Fedorova V., Akhatov A., Bekmacheva E., Lukashov A.: Development of tests to increase the specificity of diagnostics using dynamic MRI of patients with voice function disorder (poster)
- Gainutdinov Kh.L., Kulchitsky V.A., Andrianov V.V., Bazan L.V., Bogodvid T.Kh., Yafarova G.G., Fedorova E.V., Filipovich T.A., Nagibov A.V.: Application of EPR spectroscopy to study changes in the content of nitric monoxide and copper in the rats frontal lobes after modeling a combined injury of brain and spinal cord (oral)
- Galeev R.T., Zaripov R.B., Salikhov K.M.: Peculiarities of transient nutation in biradicals (poster)
- Gavrilova T.P., Yagfarova A.R., Yatsyk I.V., Cherosov M.A., Batulin R.G., Deeva Yu.A., Chupakhina T.I., Eremina R.M.: Magnetic properties of  $Ln_{0.5}Sr_{1.5}Ti_{0.75}Cu_{0.25}O_4$  (Ln = Pr, Nd) layered perovskite (poster)

- Goryunov Yu.V.: Transfer of spin state between the intermediate valence impurities by donor Dirac electrons (poster)
- Goryunov Yu.V., Nateprov A.N.: Interplay of the d-impurities electrons and band electrons in the 3D Dirac semimetal Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> (poster)
- Gumarov G.G., Ibragimova M.I., Chushnikov A.I., Yatsyk I.V.: Two-dimensional normal distribution of zero field splitting parameters for EPR spectra of transferring (poster)
- Ibragimova M.I., Chushnikov A.I., Gumarov G.G., Yatsyk I.V.: Axial symmetry line in X-band EPR spectra of human serum transferrin at helium temperatures (poster)
- Kadikova A.Kh., Yanilkin I.V., Gumarov A.I., Gabbasov B.F., Zverev D.G., Tagirov L.R., Yusupov R.V.: Magnetic properties and spin Hall effects in Py/MnPt heterostructures (poster)
- Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A., Mamin R.F., Garifullin I.A.: Investigation of the features of a superconducting spin valve Fe1/Cu/Fe2/Cu/Pb on a piezoelectric substrate (poster)
- Khaibullin R.I., Gumarov A.I., Sukhanov A.A., Rogov A.M.,
  Kiiamov A.G., Vakhitov I.R., Valeev V.F., Zinnatullin
  A.L.: Features of ferromagnetism in epitaxial SnO<sub>2</sub> films implanted with Co ions at different temperature (poster)
- Khaliullina A.V., Khakimzyanova A.R., Sashina A.N., Khakimov A.M., Turanov A.N., Filippov A.V.: A lipid system in the ionic liquid – water mixtures studied by magnetic resonance measurements and molecular dynamics (poster)
- Kolesova A., Islamov T., Sidorov I., Fattakhov Ya.V., Odivanov V.L.: Development of pulse sequences to improve the information of surveys of specialized magnetic resonance imaging system with 0.4 T magnetic field induction (poster)
- Mamin R.F., Shaposhnikova T.S.: Magnetoelectric properties of magnetic nanostructures (poster)
- Nikiforov V.G., Zharkov D.K., Leontyev A.V., Shmelev A.G., Nurtdinova L.A., Chuklanov A.P., Nurgazizov N.I.: Polarized luminescence of a single upconversion particle YVO<sub>4</sub>:Yb, Er (oral)
- Nurgazizov N.I., Chuklanov A.P., Bizyaev D.A., Bukharaev A.A., Bazan L.V., Shur V.Ya., Akhmatkhanov A.R.: FMR investigation of magnetic properties of planar Ni microparticles with square shape (poster)
- Nurtdinova L.A., Zharkov D.K., Leontyev A.V., Shmelev A.G., Mityushkin E.O., Nikiforov V.G.: Synthesis and photophysics of the rare-earth doped upconversion nanoluminophores designed for local temperature measurement (oral)
- Petrov A.V., Nikitin S.I., Tagirov L.R., Kamzin A.S., Yusupov R.V.: Nonthermal photoinduced reduction of the coercivity in thin epitaxial films of the L10-phase FePt and FePt<sub>0.84</sub>Rh<sub>0.16</sub> (poster)
- Popov D.V., Batulin R.G., Yatsyk I.V., Shustov V.A., Maiti T., Eremina R.M.: Studies of Sr<sub>2</sub>MnNbO<sub>6</sub> double perovskites (poster)
- Salikhov K.M., Bakirov M.M., Khairutdinov I.T., Zaripov R.B.: Experimental confirmation of the "negative interference" of the exchange and dipole-dipole interaction

in the transfer of spin coherence and the formation of collective modes of motion of spin magnetization in dilute solutions of nitroxyl radicals (oral)

- Shakurov G.S., Zaripov R.B., Potapov A.P., Vazhenin V.A., Artyomov M.Yu., Subbotin K.A., Shestakov A.V.: Cr<sup>4+</sup> centers in yttrium orthosilicate Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (poster)
- Sharipova A.R., Batueva E.E., Savostina L.I., Frolova E.N., Ageeva M.V., Cherosov M.A., Batulin R.G., Turanova O.A., Turanov A.N.: Mixed-valence iron complexes as multifunctional magneticmaterials (poster)
- Shestakov A.V., Yatsyk I.V., Eremina R.M., Demishev S.V.: Spin fluctuation transition in the conical phase of MnSi (poster)
- Slesareva Yu., Kandrashkin Yu.E., Zaripov R.B., Vavilova E.L.: Transient spin coherence behavior of metal-oxamidato complexes under multi-pulse sequences studied by solidstate <sup>1</sup>H NMR (poster)
- Slesareva Yu., Volkov M.Yu., Vavilova E.L., Chumakova N., Astvatsaturov D.A.: NMR study of acetonitrile intercalated into graphite oxide (poster)
- Sukhanov A.A., Valeev V.F., Nuzhdin V.I., Khaibullin R. I.: Oxygen defects in titanium dioxide crystals. EPR study (oral)
- Sukhanov A.A., Ye K., Zhao J., Voronkova V.K.: Features of excited charge separation states and TADF effect in the naphthalene-phenothiazine dyads (poster)
- Tarasov V.F., Zaripov R.B., Scherbakov V.D.: Multifrequency EPR spectroscopy of Fe<sup>4+</sup> color centers in amethyst (oral)
- Vavilova E.L., Vasilchikova T., Vasil'ev A.V., Mikhailova D., Nalbandyan V., Streltsov S.: Phase diagram and Kitaevlike behavior of the quasi-two-dimensional compound Na<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>SbO<sub>6</sub> (invited)
- Volkov M.Yu., Frolova E.N., Turanova O.A., Bazan L.V., Gafiyatullin L.G., Ovchinnikov I.V.: Study of a series of the Fe(III) complexes with photoisomerizable axial ligands by NMR, EPR and UV-spectroscopy (poster)
- Volkov M.Yu., Sharipova A.R., Shaidullina A.F., Savostina L.I., Turanova O.A., Turanov A.N.: Study of conformations of 1-phenyl-3-(quinolin-8-ylamino)prop-2-en-1-one by NMR, UV-spectroscopy and DFT calculations (poster)
- Yafarova G.G., Andrianov V.V., Kulchitsky V.A., Bazan L.V., Bogodvid T.Kh., Iyudin V.S., Bakirov M.M., Shayakhmetov N.G., Fedorova E.V., Filipovich T.A., Nagibov A.V., Gainutdinov H.L.: EPR study of the nitric oxide content in the hippocampus and liver of rats in the simulation of cerebral ischemia followed by reperfusion (poster)
- Yurtaeva S.V., Yatsyk I.V., Valieva A.I., Akulov A.N., Rumyantseva N.I.: The study of EPR spectra in fast-growing buckwheat callus at different phases of its growth (poster)
- Zhelezniakova D.E., Gimazov I.I., Talanov Yu.I.: Critical behavior of the EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> crystal as revealed by magnetic and microwave measurements (oral)
- Zhelezniakova D.E., Zaripov R.B., Pervakov K.S., Talanov Yu.I.: Electron spin resonance in EuSn<sub>2</sub>As<sub>2</sub> crystal near the magnetic ordering temperature (oral)

Международный форум Kazan Digital Week-2023, 20–22 сентября 2023, Казань, Россия

Стоянов Н.Д., Стоянова Т.В., Яковлев Ю.П., Шутаев В.А., Малинин Ю.Г., Тагиров Л.Р., Салахов М.Х., Салихов Х.М.: Разработка цифрового опто-электронного сенсора водорода (устн.)

XXIII International Youth Scientific School "Actual Problems of Magnetic Resonance and its Application", September 25–30, 2023, Kazan, Russia

Enderova T.N., Sakhin V.O., Zaripov R.B., Kukovitsky E.F., Talanov Yu.I.: Comparative study of topological insulator Bi<sub>1.06</sub>Sn<sub>0.04</sub>Sb<sub>0.9</sub>Te<sub>2</sub>S transport properties using DC and microwave measurements (oral)

15-я Международная конференция "Взаимодействие излучений с твёрдым телом", 26–29 сентября 2023 г., Минск, Беларусь

- Базаров В.В., Бегишев Е.М., Валеев В.Ф., Вахитов И.Р., Гумаров А.И., Зиннатуллин А.Л., Киямов А.З., Нуждин В.И., Хайбуллин Р.И.: Структурные, магнитные и электрические свойства эпитаксиальных плёнок TiO<sub>2</sub> с имплантированной примесью кобальта (устн.)
- Лукашевич М.Г., Бумай Ю.А., Динчен Лю, Ющик А.В., Лядов Н.М., Файзрахманов И.А., Хайбуллин Р.И. : Особенности гальваномагнитных явлений в тонких плёнках железа, полученных на кварцевых подложках методом ионно-ассистированного осаждения (стенд.)

International Conference "Micro- and Nanoelectronics", October 2–6, 2023, Zvenigorod, Russia

Vasil'ev A.V.: Constant-depth algorithm for quantum hashing (poster)

XXIX Международная конференция "Оптика и спектроскопия конденсированных сред", 12 октября 2023 г., Краснодар, Россия

- Асатрян Г.Р., Шакуров Г.С., Ованесян К.Л., Петросян А.Г.: ЭПР ионов Тb<sup>3+</sup> в кристаллах Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>
- Асатрян Г.Р., Шакуров Г.С., Петросян А.Г, Крамущенко Д.Д., Ованесян К.Л.: ЭПР ионов Но<sup>3+</sup> в кристаллах Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>
- Потапов А.П., Важенин В.А., Артёмов М.Ю., Шакуров Г.С., Зарипов Р.Б., Субботин К.А., Шестаков А.В.: ЭПР детектирование ионов Cr<sup>4+</sup> в ортосиликате иттрия

Пятая международная конференция со школой молодых учёных "Физика – наукам о жизни", 16–19 октября 2023 г., Санкт-Петербург, Россия

Гайнутдинов Х.Л., Кульчицкий В.А., Андрианов В.В., Яфарова Г.Г., Базан Л.В., Богодвид Т.Х., Дерябина И.Б., Муранова Л.Н., Силантьева Д.И., Нагибов А.В., Фёдорова Е.В., Филипович Т.А.: Применение метода ЭПР спектроскопии для исследования динамики содержания NO и меди в гиппокампе, обонятельной луковице и печени крыс после моделирования сочетанной травмы головного и спинного мозга 196 | цифры и факты

Леонтьев А.В., Нуртдинова Л.А., Шмелёв А.Г., Жарков Д.К., Андрианов В.В., Арсланов А.И., Гайнутдинов Х.Л., Муранова Л.Н., Заиров Р.Р., Федоренко С.В., Мустафина А.Р., Никифоров В.Г.: Флуоресцентные комплексы рутения в экспериментах по биовизуализации с нейронами виноградной улитки

Международная конференция "ФизикА.СПб", 23–27 октября 2023 г., Санкт-Петербург, Россия

Маликов И., Чугунов В., Ермаков М., Мещеряков В., Лядов Н.М., Нуртдинова Л.А., Салахов М., Тагиров Л.Р.: Структура и оптические свойства тонкоплёночного оксида вольфрама, синтезированного в условиях дефицита кислорода

#### Российские конференции

VII Съезд биофизиков России, 17–23 апреля 2023 г., Краснодар, Россия

- Гайнутдинов Х.Л., Андрианов В.В., Яфарова Г.Г., Базан Л.В., Богодвид Т.Х., Июдин В.С., Филипович Т.А., Шанько Ю.Г., Токальчик Ю.П., Кульчицкий В.А.: Биофизические закономерности изменений содержания монооксида азота и меди в мозге крыс при моделировании ишемии головного мозга
- Зарипова Р.И., Яфарова Г.Г., Андрианов В.В., Гайнутдинов Х.Л., Сунгатуллина М.И., Зиятдинова Н.И., Зефиров Т.Л.: Вклад NOS в увеличение продукции NO в сердце при ограничении двигательной активности
- Зарипова Р.И., Яфарова Г.Г., Андрианов В.В., Гайнутдинов Х.Л., Сунгатуллина М.И., Зиятдинова Н.И., Зефиров Т.Л.: Исследование содержания NO в скелетных мышцах крыс при дефиците движений методом ЭПР спектроскопии
- Юртаева С.В., Яцык И.В., Валиева А.И., Акулов А.Н., Румянцева Н.И.: ЭПР исследование биомагнетизма в делящихся клетках гречихи татарской *Fagopyrum tataricum*

Приглашённая лекция на химическом факультете МГУ, 25 мая 2023 г., Москва, Россия Салихов К.М.: Паралигма спиновой химии

Салихов К.М.: Парадигма спиновой химии

*IV Всероссийская конференция "Особенности применения сканирующей зондовой микроскопии в вакууме и различных средах", 30 мая–1 июня 2023, Черноголовка, Россия* Нургазизов Н.И., Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Чукланов

А.П.: Исследование магнитных свойств планарных ферромагнитных микрочастиц методами сканирующей зондовой микроскопии (приглашённый)

Российская конференция и школа молодых учёных по актуальным проблемам спектроскопии комбинационного рассеяния света. Комбинационное рассеяние – 95 лет исследований, 5–9 июня 2023 г., Новосибирск, Россия

Павликов А.В., Шарафутдинова А.М., Рогов А.М., Бокова-Сирош С.Н., Образцова Е.Д., Степанов А.Л.: Влияние толщины имплантированных слоёв Ge на лазерный нагрев при исследовании методом КРС (устн.)

Агропромышленная выставка "Всероссийский день поля 2023"

Круглый стол "Российская аграрная наука для агропромышленного комплекса", 6 июля 2023 г., АН РТ, Казань, Россия

Фаттахов Я.В.: Разработка специализированного магнитнорезонансного томографа и методик для решения задач ускоренной селекции в сельском хозяйстве

Круглый стол "Актуальные вопросы ветеринарии, зоотехнии и биотехнологии", 8 июля 2023 г., Казань-Экспо, Казань, Россия

Фаттахов Я.В.: Применение специализированного магнитнорезонансного томографа для решения задач ускоренной селекции в растениеводстве и животноводстве (стенд.)

Научный семинар "Нанооптика, фотоника и когерентная спектроскопия-2023", 12–14 июля 2023, Казань, Россия

- Жарков Д.К., Митюшкин О.Е., Леонтьев А.В., Нуртдинова Л.А., Шмелёв А.Г., Лядов Н.М., Пашкевич А.В., Никифоров В.Г.: Влияние структуры апконверсионных люминофоров NaYF<sub>4</sub>:Yb, Ег на их спектральную температурную чувствительность (стенд.)
- Лапаев Д.В., Никифоров В.Г., Судакова С.Н., Подъячев С.Н.: Влияние фазовых переходов на фотофизические свойствакомплекса Tb(III) с тетра-1,3-дикетон каликс[4]ареном (стенд.)
- Леонтьев А.В., Нуртдинова Л.А., Митюшкин Е.О., Жарков Д.К., Шмелёв А.Г., Никифоров В.Г.: Синтез и спектроскопия апконверсионной люминесценции одиночных наностержней NaYF<sub>4</sub>:Yb, Er (стенд.)
- Митюшкин Е.О., Жарков Д.К., Леонтьев А.В., Нуртдинова Л.А., Шмелёв А.Г., Никифоров В.Г.: Гидротермальный синтез апконверсионных наночастиц NaYF<sub>4</sub>:Yb, Ег и их функционализация для использования в роли биосенсоров (стенд.)
- Никифоров В.Г., Жарков Д.К., Леонтьев А.В., Шмелёв А.Г., Нуртдинова Л.А., Чукланов А.П., Нургазизов Н.И., Бизяев Д.А.: Особенности апконверсионного люминесцентного отклика одиночной частицы YVO<sub>4</sub>:Yb, Er (устн.)
- Нуртдинова Л.А., Леонтьев А.В., Жарков Д.К., Шмелёв А.Г., Заиров Р.Р., Федоренко С.В., Мустафина А.Р., Никифоров В.Г.: Калибровка комплексов [Ru(dipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, инкапсулированных в 10-нм оболочки sio2, для их применения в качестве люминесцентных сенсоров температуры в биологических приложениях (стенд.)

- Чукланов А.П., Морозова А.С., Нургазизов Н.И., Никифоров В.Г., Митюшкин Е.О.: Селекция микрочастиц NaYF<sub>4</sub>:Yb, Ег методами сканирующей зондовой микроскопии для дальнейших спектроскопических исследований (стенд.)
- Шегеда А.М., Кораблева С.Л., Морозов О.А., Лисин В.Н., Соловаров Н.К., Тарасов В.Ф.: Бабочка и память в фотонном эхо в кристаллах YLiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> и LuLiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> в продольном и перпендикулярном магнитном поле (стенд.)
- Шмелёв А.Г., Жарков Д.К., Леонтьев А.В., Нуртдинова Л.А., Никифоров В.Г.: Оценка степени анизотропии единичных наностержней NaYF<sub>4</sub>:Yb, Er на основе анализа поляризационных характеристик люминесценции большого ансамбля этих частиц (стенд.)

XXIV Съезд физиологического общества им. И. П. Павлова, 11–15 сентября 2023 г., Санкт-Петербург, Россия

Гайнутдинов Х.Л., Андрианов В.В., Яфарова Г.Г., Базан Л.В., Богодвид Т.Х., Дерябина И.Б., Муранова Л.Н., Силантьева Д.И., Иванова Е.С., Тарасова Е.В., Филипович Т.А., Фёёёдорова Е.В., Нагибов А.В., Кульчицкий В.А.: Изменение продукции монооксида азота и содержания меди в гиппокампе крыс при моделировании кратковременной ишемии головного мозга с последующей реперфузией мозга

XXXV Симпозиум "Современная химическая физика", 18–28 сентября 2023 г., Туапсе, Россия

Шайдуллина А.Ф., Савостина Л.И., Туранов А.Н.: Квантовохимическое и экспериментальное исследование cis- и trans-изомеров и таутомеров молекулы β-енаминона

I Самарцевские Чтения (ФЭКС/IWQO-2023), 18–22 сентября 2023, Светлогорск, Россия

- Жарков Д.К., Митюшкин О.Е., Леонтьев А.В., Нуртдинова Л.А., Шмелёв А.Г., Лядов Н.М., Пашкевич А.В., Никифоров В.Г.: Температурная зависимость люминесценции редкоземельных нанолюминофоров различной формы
- Митюшкин Е.О., Шмелёв А.Г., Леонтьев А.В., Нуртдинова Л.А., Жарков Д.К., Никифоров В.Г.: Синтез апконверсионных люминофоров NaYF<sub>4</sub>:Yb, Er и гидрофилизация их поверхности
- Никифоров В.Г., Жарков Д.К., Леонтьев А.В., Нуртдинова Л.А., Шмелёв А.Г., Чукланов А.П., Нургазизов Н.И.: Апконверсионные свойства одиночной оксидной частицы YVO<sub>4</sub>:Yb, Er (устн.)
- Нуртдинова Л.А., Леонтьев А.В., Митюшкин Е.О., Жарков Д.К., Шмелёв А.Г., Заиров Р.Р., Федоренко С.В., Мустафина А.Р., Никифоров В.Г.: Композит NaY<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, [Ru(dipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> как люминесцентный сенсор температуры для биологических приложений
- Нуртдинова Л.А., Леонтьев А.В., Митюшкин Е.О., Жарков Д.К., Шмелёв А.Г., Никифоров В.Г.: Поляризационные свойства апконверсионной люминесценции одиночных наностержней NaYbF<sub>4</sub>:Er

- Латыпов И.З., Турайханов Д.А., Акатьев Д. О., Шкаликов А.В., Калачёв А.А.: Однорезонаторный параметрический генератор перепутанных фотонов, совместимый с твёрдотельной квантовой памятью
- Латыпов И.З., Шиндяев О.П., Шкаликов А.В.: Датчики вибрации на основе суженных волокон
- Латыпов И.З., Шмакова А.Л., Калачёв А.А.: Кореллированные пары фотонов в суженных оптических фотонах с фемтосекундной лазерной накачкой
- Турайханов Д.А., Гилямова Л.Р., Шкаликов А.В., Латыпов И.З., Калачёв А.А.: Компенсация искажений волнового фронта с помощью адаптивной оптики в условия турбулентной атмосферы
- Шафеев Н.М., Акатьев Д. О., Турайханов Д.А., Латыпов И.З., Калачёв А.А.: Квантовые функции хеширования на основе орбитального углового момента света
- Шмелёв А.Г., Митюшкин Е.О., Нуртдинова Л.А., Леонтьев А.В., Жарков Д.К., Никифоров В.Г. : Анизотропия люминесценции апконверсионных наночастиц. Классический подход

XXIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков, 3–6 октября 2023, Тверь, Россия

- Евсеев К.В., Гумарова И.И., Мамин Р.Ф.: Изучение из первых принципов магнитоэлектрической связи в гетероструктурах ферромагнетик/сегнетоэлектрик (стенд.)
- Камашев А.А., Гарифьянов Н.Н., Валидов А.А., Мамин Р.Ф., Гарифуллин И.А.: Сверхпроводящий спиновый клапан Fe1/Cu/Fe2/Cu/Pb на пьезоэлектрической подложке PMN-PT (устн.)
- Камашев А.А., Гарифьянов Н.Н., Валидов А.А., Фоминов Я.В., Гарифуллин И.А.: Модели сверхпроводящего спинового клапана
- Мамин Р.Ф.: Исследования гетероструктур на основе сегнетоэлектриков
- Мамин Р.Ф., Шапошникова Т.С.: Магнитоэлектрические свойства скирмионов
- Чибирев А.О., Леонтьев А.В., Шапошникова Т.С., Салихов Т.М., Мамин Р.Ф.: Воздействие света на сопротивление гетероструктур LaMnO<sub>3</sub>/Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>/ Ba<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>TiO<sub>3</sub>/MgO и Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>/LaMnO<sub>3</sub>/Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>/MgO
- Шапошникова Т.С., Мамин Р.Ф., Леонтьев А.В., Камашев А.А.: Магнитострикционное поведение гетероструктур Fe/PMN-PT и Co/PMN-PT

Всероссийская научная конференция с международным участием "Невская фотоника-2023", 9–13 октября 2023 г., Санкт-Петербург, Россия

Аглямов Р.Д., Наумов А.К., Шавельев А.А., Морозов О.А., Низамутдинов А.С., Шишкин А.Д., Бродниковский Ю.П., Карабутов А.А., Ораевский А.А., Семашко В.В.: Мультиволновая МОРА лазерная система на основе кристаллов Cr:LiCaAlF<sub>6</sub> для медицинской оптоакустической томографии

- Соловаров Н.К., Суханов А.А., Тарасов В.Ф., Заварцев Ю.Д., Кутовой С.А.: Влияние скрытых частотных гребёнок в спектре суперсверхтонких взаимодействий примесных ионов Yb<sup>3+</sup> в монокристалле Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> на эффект модуляции огибающей электронного спинового эхо
- Шакуров Г.С., Зарипов Р.Б., Герасимов К.И., Миннегалиев М.М., Моисеев С.А., Исаев В.А., Лебедев А.В., Аванесов С.А.: ЭПР и оптическая спектроскопия кристалла CaMoO<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>

Курчатовский форум синхротронных и нейтронных исследований, 24–27 октября 2023 г., Москва, Россия Ерёмина Р.М., Мошкина Е.М., Шустов В.А.: Магнитная структура монокристаллов (Ni, Mn, Cu)<sub>3</sub>BO<sub>5</sub>

XXI Всероссийская молодёжная Самарская конкурсконференция по оптике, лазерной физике и физике плазмы, посвящённая 300-летию Российской академии наук, сборник тезисов, 4–18 ноября 2023 г., Самара, Россия Никифоров В.Г.: Апконверсионные наносенсоры для биологических задач

# Гости института

Участники Недели науки (конференции "Современные достижения парамагнитного резонанса" и "Спиновая физика, спиновая химия и спиновая технология")

- Абдуллин Аяз Фернатович, инженер, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
- Акимов Алексей Владимирович, к.ф.-м.н., Российский квантовый центр, Москва
- Алакшин Егор Михайлович, к.ф.-м.н., Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
- Александров Артём Сергеевич, к.ф.-м.н., Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
- Арифуллин Марсель Равшанович, к.ф.-м.н., Оренбургский государственный университет
- Аствацатуров Дмитрий Александрович, м.н.с., Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН, Москва
- Бабунц Роман Андреевич, к.ф.-м.н., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
- Багрянская Елена Григорьевна, д.ф-м.н, директор, Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова, Новосибирск
- Багрянский Виктор Андреевич, д.ф-м.н, Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, Новосибирск
- Белотелов Владимир Игоревич, д.ф.-м.н., Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Объединённая конференция "Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике" (КЭЛТ-2023), 13–17 ноября 2023 г., Черноголовка, Россия Кудрявцева Е.О., Морозова А.С., Зиганшина С.А.,

Зиганшин М.А., Бухараев А.А.: Влияние порядка следования аминокислотных остатков на самосборку олигопептидов на основе фенилаланина

Приглашённая лекция на семинаре института физики молекул и кристаллов УрО РАН, посвящённом юбилею профессора В. И. Хвостенко, 17 ноября 2023 г., Уфа, Россия

Салихов К.М.: Парадигма спиновой химии

Открытый конкурс научных работ студентов им. Н. И. Лобачевского, 2023 г., Казань, Россия

Желева Е.Б., Семашко В.В., Шавельев А.А.: Исследование совершенства структуры кристаллов LiCaAlF<sub>6</sub> методами лазерной акустики

- Бельская Надежда Алексеевна, м.н.с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
- Богайчук Александр Вячеславович, н.с., Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
- Болтенкова Екатерина Ивановна, к.ф.-м.н., Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
- Брекоткин Иван Вадимович, студент, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
- Будкин Григорий Владимирович, к.ф.-м.н., Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург
- Буньков Юрий Михайлович, д.ф.-м.н., Российский квантовый центр, Москва
- Валиуллин Алик Ленарович, студент, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
- Валиуллин Валерий Эрижанович, к.ф.-м.н., Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина, Москва
- Ванин Анатолий Федорович, д.б.н., ФИЦ Химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва
- Васильев Сергей Геннадьевич, к.ф.-м.н., Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка
- Волков Виталий Иванович, д.ф.-м.н., Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка
- Воронина Елена Валентиновна, к.ф.-м.н., Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

- Вяселев Олег Муратович, к.ф.-м.н., Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка
- Гараева Аделина Радиковна, ассистент, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
- Гафуров Марат Ревгерович, к.ф.-м.н., Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
- Глазков Василий Николаевич, д.ф.м.н., Институт физических проблем им. П. Л. Капицы РАН, Москва
- Голдберг Артемий Александрович, студент, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург
- Голубева Елена, студентка, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва
- Готовко Софья Климентовна, к.ф.-м.н., Институт физических проблем им. П. Л. Капицы РАН, Москва
- Давыдов Данил Алексеевич, студент, Уральский федеральный университет имени первого президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург
- Демишев Сергей Васильевич, д.ф.-м.н., Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва
- Ерёмин Михаил Васильевич, д.ф.-м.н., Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
- Злотников Антон Олегович, к.ф.-м.н., Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, Красноярск
- Кадикова Анеля Ханифовна, лаборант, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
- Каплин Александр Валерьевич, аспирант, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва
- Кашникова Марина, Уральский федеральный университет имени первого президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург
- Ковычева Екатерина Игоревна, инженер, Пермский государственный университет, Пермь
- Кокорин Александр Ильич, д.х.н, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН, Москва
- Колесова Александра Юрьевна, студентка, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
- Колоколов Михаил, Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск
- Кононенко Елизавета Сергеевна, Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск
- Константинова Елизавета Александровна, д.ф.-м.н., Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва
- Кочетков Игорь Дмитриевич, студент, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
- Крумкачева Олеся Анатольевна, к.ф.-м.н., Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск
- Кузнецов Данил Александрович, лаборант, Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова, Новосибирск
- Куликов Кирилл Вячеславович, к.ф.-м.н., Объединённый институт ядерных исследований, Дубна
- Куликова Аина, Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, Новосибирск

- Кусраев Юрий Георгиевич, д.ф.-м.н., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
- Кутина Екатерина, МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва
- Литвинов Иван Викторович, лаборант-исследователь, Новосибирский государственный университет, Новосибирск
- Лукзен Никита Николаевич, д.ф.-м.н., Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск
- Лукоянов Алексей Владимирович, к.ф.-м.н., Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург
- Макарченко Александр Сергеевич, м.н.с., Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
- Матвеев Михаил, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва
- Мельникова Дарья, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
- Меляков Сергей, Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН, Москва
- Мершиев Иван, Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, Калининград
- Мурзаханов Фадис Фанилович, м.н.с, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
- Мухачев Роман Дмитриевич, аспирант, Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург
- Никитов Сергей Аполлонович, д.ф.-м.н., Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Москва
- Осетрина Дарья Андреевна, студентка, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
- Парфёнова Дарья Александровна, студентка, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
- Перов Николай Сергеевич, д.ф.-м.н., Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва
- Петров Андрей Вячеславович, м.н.с., Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
- Потапова Анастасия, студентка, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва
- Пятаев Андрей Васильевич, м.н.с., Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
- Райзвих Артур Евгеньевич, лаборант, Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова, Новосибирск
- Рахмонов Илхом Рауфович, к.ф.-м.н., Объединённый институт ядерных исследований, Дубна
- Ребров Ярослав Витальевич, лаборант-исследователь, Институт физических проблем им. П. Л. Капицы РАН, Москва
- Рязанов Валерий Владимирович, д.ф.-м.н., Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка
- Садовникова Маргарита Александровна, м.н.м., Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
- Саламатин Денис Александрович, к.ф.-м.н., Институт физики высоких давлений РАН, Москва
- Самойлова Римма Ивановна, к.х.н., Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, Новосибирск

- Сибгатуллин Тимур Анварович, к.б.н., Казанский институт биохимии и биофизики, Казань
- Сименидо Георгий Александрович, студент, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва
- Скориков Михаил Львович, н.с., Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН, Москва
- Смирнова Ольга Олеговна, м.н.с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
- Солдатов Тимофей Александрович, к.ф.-м.н., Институт физических проблем им. П. Л. Капицы РАН, Москва
- Стась Дмитрий Владимирович, к.ф.-м.н., Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, Новосибирск
- Сырямина Виктория Николаевна, к.ф.-м.н., Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, Новосибирск
- Тарасова Арина Александровна, аспирант, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва
- Татарский Дмитрий Аркадьевич, к.ф.-м.н., Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгорол
- Успенская Юлия Александровна, к.ф.-м.н., Физикотехнический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
- Уткин Никита Александрович, студент, Уральский федеральный университет имени первого президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург
- Федин Матвей Владимирович, д.ф.-м.н., Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск

Фоминов Яков Викторович, д.ф.-м.н., Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН, Черноголовка

- Циберкин Кирилл Борисович, к.ф.-м.н., Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь
- Чернов Евгений Денисович, м.н.с., Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург
- Шагинян Василий Робертович, д.ф.-м.н., Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова
- Шернюков Андрей Владимирович, к.х.н., Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова, Новосибирск
- Шестаков Алексей, Институт общей физики имени А. М. Прохорова РАН, Москва
- Юсупов Роман Валерьевич, к.ф.-м.н., Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
- Яковлев Алексей Николаевич, н.с., НИИ неотложной детской хирургии и травматологии, Москва

#### Спонсоры Недели науки

Балковой Артём, компания Криотрейд Инжиниринг, Москва Омиров Андрей, компания Криотрейд Инжиниринг, Москва Чазов Илья Игоревич, начальник отдела спектроскопии

и ФМИ, компания Элемент, Екатеринбург

Черкасов Антон, ведущий специалист, компания Элемент, Екатеринбург

Шамис Алексей, ЦТС 'Наука", Москва

#### Сопровождающие лица

Багрянская Ирина

Голубков Максим

Захарова Елена Владимировна, Институт общей физики РАН

Кусраева Лилия

Чумакова Наталья Анатольевна, д.ф.-м.н., МГУ, Москва

#### Другие гости

- Абдуллин Айрат Лесталевич, вице-президент АНТ (знакомство с институтом)
- Бугай Александр Николаевич, д.ф.-м.н., директор лаборатории радиационной биологии Объединённого института ядерных исследований (доклад на заседании Учёного совета)
- Гилемшин Флер Фоатович, учёный секретарь АНТ, (знакомство с институтом)

Камалов Рустем Ильдарович, заместитель президента АН РТ (знакомство с институтом)

- Минниханов Рифкат Нургалиевич, Президент Академии наук Республики Татарстан (знакомство с институтом)
- Столяров Василий Сергеевич, сотрудник лаборатории топологических квантовых явлений в сверхпроводящих системах МФТИ (доклад на заседании Учёного совета)
- Хуснутдинов Рустем Рауфович, заведующий кафедрой "Физика" Института электроэнергетики и электроники Казанского государственного энергетического университета (доклад на заседании Учёного совета)

# ФИЦПРЄСС 2024

ISSN 2782-4780