

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ РОССИИ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ИМ. А. В. РЖАНОВА СО РАН**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

# **Комбинационное рассеяние - 90 лет исследований**

**Российская конференция и школа молодых ученых  
по актуальным проблемам спектроскопии  
комбинационного рассеяния света**

**(с участием иностранных ученых)**

**28 мая - 1 июня 2018**

## **Тезисы докладов**

**НОВОСИБИРСК  
2018**

В сборник вошли тезисы докладов юбилейной Российской конференции и школы молодых ученых по актуальным проблемам спектроскопии комбинационного рассеяния света (с участием иностранных ученых) “Комбинационное Рассеяние- 90 лет исследований”, проходившей 28 мая-1 июня 2018 г. в г. Новосибирске на базе ИФП СО РАН.

Тематика конференции охватывает широкий круг вопросов спектроскопии комбинационного рассеяния света, включая вынужденное, резонансное, гигантское рассеяние, в кристаллах, неупорядоченных средах, органических и неорганических микро- и наноструктурах, в кристаллических, разупорядоченных и биологических объектах.

Материалы отражают новейшие направления развития спектроскопии комбинационного рассеяния света, связанные с установлением физических свойств новых материалов и структур, установлением фазового состава различных объектов, перспективных для создания элементов микро-, опто- и наноэлектроники и сенсорики на новых физических принципах, с проведением молекулярного анализа, с распознаванием «живое-неживое» биологических объектов, с развитием принципиально новых по возможностям оптических наноскопов и методов измерений неорганических и органических объектов с нанометровым пространственным разрешением.

Сборник может быть полезен специалистам в области физики твердого тела и оптической спектроскопии, а также будет интересен преподавателям технических ВУЗов, аспирантам и студентам.

Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова 2018

Новосибирский государственный  
университет 2018

## ОРГАНИЗАТОРЫ



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук  
Веб-сайт: [www.isp.nsc.ru](http://www.isp.nsc.ru)



Национальный исследовательский новосибирский государственный университет  
Веб-сайт: [www.nsu.ru](http://www.nsu.ru)

## КОНФЕРЕНЦИЯ ПРОВОДИТСЯ ПРИ СОДЕЙСТВИИ



Федеральное агентство научных организаций Российской Федерации  
Веб-сайт: [fano.gov.ru](http://fano.gov.ru)



Сибирское отделение РАН  
Веб-сайт: [www.sbras.ru](http://www.sbras.ru)



Российский фонд фундаментальных исследований  
Веб-сайт: [www.rfbr.ru](http://www.rfbr.ru)



Курорт-отеля "Сосновка"  
Веб-сайт: <http://www.sosnovka.biz>

## СПОНСОРЫ



Группа компаний "Научное оборудование"  
Веб-сайт: [spigroup.ru](http://spigroup.ru)



АО «Найтек Инструментс»  
Веб-сайт: [www.nytek.ru](http://www.nytek.ru)



Renishaw  
Веб-сайт: [www.renishaw.ru](http://www.renishaw.ru)



ООО «Промэнерголаб»  
Веб-сайт: [www.czl.ru](http://www.czl.ru)



ООО "СОЛ инструментс"  
Веб-сайт: [solinstruments.com](http://solinstruments.com)



НТ-МДТ Спектрум Инструментс  
Веб-сайт: <https://www.ntmdt-si.ru>



Криотрейд Инжиниринг  
Веб-сайт: <http://www.cryotrade.ru>

## ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

### Сопредседатели конференции

Горелик В.С.           ФИ РАН, Москва  
Латышев А.В.           ИФП СО РАН, Новосибирск  
Милёхин А.Г.           ИФП СО РАН, Новосибирск  
Шабанов В.Ф.           ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

### Зам. председателя

Втюрин А.Н.           ИФ СО РАН, Красноярск  
Суровцев Н.В.         ИАиЭ СО РАН, Новосибирск

### Ученый секретарь

Аржанникова С.А.   ИФП СО РАН, Новосибирск

### Члены программного комитета

Виноградов Е.А.      ИСАН, Троицк  
Гапоненко С.В.       Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск  
Двуреченский А.В.   ИФП СО РАН, Новосибирск  
Каминский А.А.       Институт кристаллографии РАН, Москва  
Красильник З.Ф.      ИФМ РАН, Н.Новгород  
Колесов Б.А.         ИНХ СО РАН, Новосибирск  
Корсаков А.В.        ИГМ СО РАН, Новосибирск  
Кукушкин И.В.        ИФТТ РАН, Черногловка  
Кулаковский В.Д.    ИФТТ РАН, Черногловка  
Кулик Л.В.            ИФТТ РАН, Черногловка  
Малиновский В.К.    ИАиЭ СО РАН, Новосибирск  
Мельник Н.Н.         ФИ РАН, Москва  
Наумов А.В.          ИСАН, Троицк  
Образцова Е.Д.       ИОФ РАН, Москва

### Адрес и контакты Программного комитета

ФГБУН Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090, Россия  
Аржанникова София Андреевна - ученый секретарь Программного  
комитета  
Тел.: +7(383)333-24-88; E-mail: [scattering90@isp.nsc.ru](mailto:scattering90@isp.nsc.ru)

## ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель

Каламейцев А.В. ИФП СО РАН, Новосибирск

Члены оргкомитета

Бетеров И.И. ИФП СО РАН, Новосибирск

Володин В.А. ИФП СО РАН, Новосибирск

Втюрин А.Н. ИФ СО РАН, Красноярск

Гайслер В.А. ИФП СО РАН, Новосибирск

Крылов А.С. ИФ СО РАН, Красноярск

Окотруб К.А. ИАиЭ СО РАН, Новосибирск

Тычинская С.А. ИФП СО РАН, Новосибирск

Шамирзаев Т.С. ИФП СО РАН, Новосибирск

Адреса и контакты Организационного комитета

ФГБУН Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН

пр-т Академика Лаврентьева 13, Новосибирск, 630090, Россия

Аржанникова София Андреевна

Тычинская Светлана Анатольевна

Тел.: +7(383) 333-24-88

Факс: +7(383) 333-27-71

Е-mail: [scattering90@isp.nsc.ru](mailto:scattering90@isp.nsc.ru)

## СОДЕРЖАНИЕ

Комбинационная оптика -90 лет исследований.....	15
<i>В.С. Горелик</i>	
Комбинационное рассеяние света и структурные фазовые переходы .....	16
<i>А.Н. Втюрин</i>	
Локально-усиленное вынужденное комбинационное рассеяние света в субволновой планарной антенне из нитрида титана.....	17
<i>С.С. Харинцев, А.В. Харитонов</i>	
Вынужденные параметрические комбинационные процессы в конденсированных средах.....	18
<i>В.С. Горелик, А.И. Водчиц, В.А. Орлович</i>	
Эффект кросс-корреляции интенсивности в твердотельном ВКР-лазере с многомодовой накачкой ..	19
<i>Р.В. Чулков, В.Ю. Маркевич, А. Алямани, В.А. Орлович</i>	
Интенсивности линий LO и TO фононов в спектрах КР как способ оценки нелинейной оптической восприимчивости.....	20
<i>М.Б. Смирнов, Д.В. Панькин, Е.М. Рогинский</i>	
Влияние кулоновского взаимодействия между электронами на резонансное неупругое рассеяние света .....	21
<i>Р.З. Витлина, Л.И. Магарилл, А.В. Чаплик</i>	
Последние достижения компании Renishaw (Великобритания) в производстве оборудования для спектроскопии комбинационного рассеяния.....	22
<i>К.В. Понкратов</i>	
Гигантское комбинационное рассеяние неорганическими микро- и нанокристаллами .....	23
<i>С.В. Гапоненко, О.С. Кулакович, Е.В. Шабуня-Клячковская, Д.В. Гузатов</i>	
Гигантское комбинационное рассеяние для спектроскопии белков.....	24
<i>Драчев В.П.</i>	
Поверхностно-усиленное микро-КАРС картирование органических молекул.....	25
<i>В.И. Фабелинский, Д.Н. Козлов, С.Н. Орлов, Ю.Н. Поливанов, И.А. Щербаков, В.В. Смирнов, К.А. Верещагин, Г.М. Арзуманян, К.З. Маматкулов, Н.В. Дорошкевич, К.Н. Афанасьев, А.Н. Лагарьков, И.А. Рыжиков, И.А. Будашов, Н.Л. Нечаева, И.Н. Курочкин</i>	
Размерный плазмон-поляритонный резонанс и его вклад в гигантское усиление рамановского рассеяния света .....	26
<i>В.И. Кукушкин, Я.В. Гришина, В.В. Соловьев, И.В. Кукушкин</i>	
Резонансное Гигантское комбинационное рассеяние азостильбенов в условиях «горячих точек».....	27
<i>Е.В. Соловьева, А.Н. Смирнов, О.В. Одинцова, А.С. Денисова</i>	
Применение гигантского комбинационного рассеяния света для анализа стероидных гормонов .....	28
<i>Н.А.Ерюков, О.П. Черкасова, А.Г.Милехин</i>	
Особенности структуры расплавов и стекол боратов лития .....	29
<i>А.А. Соболев, В.Е. Шукишин, В.И. Луканин, Л.В. Моисеева, А.А. Копалкин</i>	
Мультимодальная оптическая платформа для исследования конденсированных сред на базе конфокального микроскопа Confotec NR500.....	30
<i>А.А. Гвоздев, А.М. Григоренко, В.Д. Копачевский, А.В. Кудряков, С.Н. Шашков</i>	

Tip Enhanced Raman Spectroscopy (TERS): Achieving stable single molecular detection.....	31
<i>A.P. Sokolov</i>	
Chemical reactivity and doping of graphene wrinkles by hyperspectral Raman imaging .....	32
<i>R.D. Rodriguez, T. Zhang, I. Amin, D. Parmar, R. Jordan, D.R.T. Zahn, E. Sheremet</i>	
Расчет ГКРС на диполе, расположенном между металлической наночастицей и проводящей нанопленкой на подложке (теория TERS).....	33
<i>П.И. Гешев</i>	
Нано-КРС нанокристаллами CdSe на структурированной поверхности Au .....	34
<i>А.Г. Милёхин, М. Rahaman, Т.А. Дуда, Е.Е. Родякина, А.В. Латышев, D.R.T. Zahn</i>	
Complex for nanoscale researches by using TERS, SNOM, BLS, SPM Techniques .....	35
<i>Johann Jersch</i>	
Комбинационное рассеяние света в номинально чистых и легированных монокристаллах ниобата лития с низким эффектом фоторефракции, выращенных из шихты различного генезиса .....	36
<i>Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников</i>	
Исследование нелинейно-оптического отклика и неупругого рассеяния света на локальных неоднородностях в кристаллах ниобата бария стронция различного химического состава.....	37
<i>А.М. Пугачев, И.В. Зайцева, В.К. Малиновский, Н.В. Суровцев, Л.И. Ивлева, П.А. Лыков</i>	
Уточнение структурных параметров $KCaCl_3$ методами комбинационного рассеяния света и расчета динамики решетки.....	38
<i>А.С. Орешонков, С.Н. Гришина, С.В. Горяйнов, Е.М. Рогинский, Р. Kodera, F. Simko</i>	
Релаксационная и фононная динамика в спектрах неупругого рассеяния света в релаксорном сегнетоэлектрике $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ .....	39
<i>А.И. Федосеев, Т.А. Смирнова, С.Г. Лушников, Ram S. Katiyar</i>	
Комбинационное рассеяние света и предпереходные состояния ионных кристаллов в области фазовых переходов первого рода.....	40
<i>А.Р. Алиев, М.М. Гафуров, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев</i>	
Волоконные спектрометры и системы Ocean Optics в рамановских исследованиях.....	41
<i>А. Маслоков</i>	
Влияние ближайшего окружения наноструктур на их оптические свойства .....	42
<i>Н.Н. Мельник</i>	
Эффект пространственного ограничения фононов в спектрах КРС наночастиц.....	43
<i>Ю.А. Кузнецова, А.Ф. Зацепин, Р. Парулин, М. Кубиси</i>	
Лазерная спектроскопия взаимодействий наноалмазов и поверхностно-активных веществ в воде.....	44
<i>С.А. Буриков, А.М. Вержальд, Т.В. Лаптинская, Т.А. Доленко</i>	
КРС слоёв алмаза, имплантированных водородом и отожженных при больших давлениях и температуре.....	45
<i>В.П. Попов, А.В. Антонов, В.А. Володин, И.Н. Куприянов, Ю.Н. Пальянов</i>	
Комбинационное рассеяние света в плёнках нанокристаллического алмаза, легированных бором: проявление интерференции Фано .....	46
<i>В.А. Володин, V. Mortet, A. Taylor, Z. Remes, T.H. Stuchliková, J. Stuchlik</i>	
Исследование кинетики высвобождения биоактивных веществ из биорезорбируемых полимерных структур с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния .....	47

Application of ultraviolet Raman spectroscopy for studies of ferroelectric thin films and nanostructures.....	48
<i>D.A. Tenne</i>	
Рассеяние Мандельштама-Бриллюэна в сегнетоэлектрических кристаллах ниобата бария стронция $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ различного химического состава .....	49
<i>И.В. Зайцева</i>	
Морфотропия и полиморфизм $M^I_4M^{II}X_3O_9$ ( $M^I = Na, K; M^{II} = Ca, Sr, Ba; X = Si, Ge$ ): спектроскопия КР и квантово-химические расчеты .....	50
<i>И.И. Леонидов, А.В. Сердцев, В.А. Чернышев</i>	
Двухмагннное рассеяние и спин-фононное взаимодействие в орторомбическом антиферромагнетике $Ni_2NbVO_6$ .....	51
<i>М.А. Просников, А.Н. Смирнов, В.Ю. Давыдов, Р.В. Писарев, Н.А. Любочко, С.Н. Барило</i>	
Колебательные спектры композиционных систем $(1-x)LiNO_3-KNO_3+xAl_2O_3$ .....	52
<i>К.Ш. Рабаданов, М.М. Гафуров, А.М. Амиров, З.Ю. Кубатаев, А.Р.Алиев, М.Б.Атаев</i>	
Флуоресцентная наноскопия с детектированием одиночных органических молекул и полупроводниковых коллоидных квантовых точек .....	53
<i>А.В. Наумов, И.Ю. Еремчев, А.А. Горшелев</i>	
Разделение вкладов КР и люминесценции в спектрах хромофоров в ближнем поле у поверхности с плазмонными свойствами .....	54
<i>Н.Д. Стрекаль, В.Ф. Аскирка, С.А. Маскевич</i>	
The substrate matters in micro- and nano-Raman detection .....	55
<i>E. Sheremet, A. Mukherjee, V. Kolchuzhin, A. Milekhin, E. Rodyakina, D.R.T. Zahn, R.D. Rodriguez</i>	
Объёмное распределение намагниченности в тонкой монокристаллической плёнке феррита-граната методом конфокальной Рамановской микроскопии .....	56
<i>Л.Ю. Агафонов, П.С. Зеленовский, Л.А. Памятных</i>	
Проявления пространственной и спектральной неоднородности спектров КРС низкочастотных колебаний в слабых водных растворах .....	57
<i>А.В. Крайский, Н.Н. Мельник</i>	
Люминесценция одиночных квантовых точек InAs и AlInAs .....	58
<i>В.А. Гайслер</i>	
Спиновая динамика экситонов в непрямозонных гетероструктурах .....	59
<i>Т.С. Шамирзаев, Д.Р. Яковлев, М.М. Глазов, Е.Л. Ивченко, М. Bayer</i>	
Зондирование спиновой поляризации Изинговых квантово-холловских ферромагнетиков с помощью КРС .....	60
<i>Б.Д. Кайсин, А.Б. Ваньков, И.В. Кукушкин</i>	
Особенности комбинационного рассеяния в наноструктурированном оксиде меди .....	61
<i>А.В. Телегин, Б.А. Гижевский, Ю.С. Поносов</i>	
Исследование наноразмерного рутила в зависимости от параметров синтеза методом комбинационного рассеяния .....	62
<i>А.П. Никитин, Н.В. Шикина, З.Р. Исмагилов</i>	
Комбинационное рассеяние света в наноматериалах на основе синтетических опалов и нанокристаллических фаз активных диэлектриков .....	63
<i>В.Н. Мусеенко, М.П. Дергачёв, Б. Абу Сал, Rudolf Holze, А.В. Евчик</i>	

Multiband resonant Raman scattering .....	64
<i>B.H. Bairamov, V.V. Toporov, F.B. Bayramov, J. Holmi, H. Lipsanen, V.P. Popov, I.N. Kuprianov, Yu.N. Pal'anov, D. Braukmann, J. Debus, D.R. Yakovlev, M. Bayer</i>	
Комбинационное рассеяние света в допированных углеродных наноструктурах .....	65
<i>Е.Д. Образцова, А.А. Тонких, Т.В. Еремин, П.А. Образцов, М.Г. Рыбин, П.В. Федотов, В.А. Еремينا</i>	
Исследование теплового воздействия лазерного излучения на структуру многостенных углеродных нанотрубок методом спектроскопии комбинационного рассеяния света .....	66
<i>К.А. Букунов, Н.Г. Чеченин</i>	
Исследование углерод-углеродных композиционных материалов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света .....	67
<i>А.В. Находнова, Е.А. Данилов, Д.В. Пономарева, Е.И. Тимошук</i>	
Атомная структура, морфология и рассеяние света в пленках линейно-цепочечного углерода .....	68
<i>Е.А. Бунтов, А.Ф. Зацепин, Д.А. Бокизода, Ю.В. Щапова, А.В. Касьянова, И.В. Тимошенко</i>	
Влияние окружения на спектры КР основных компонентов природного газа .....	69
<i>Д.В. Петров, И.И. Матросов</i>	
Сравнительное исследование углеродных наноматериалов методом комбинационного рассеяния с различной длиной волны возбуждения .....	70
<i>А.П. Никитин, В.Ю. Мальшева, О.Ю. Подъячева, З.Р. Исмагилов</i>	
Probing light-matter interaction with Raman scattering of nanostructures .....	71
<i>V. Poborchii, A. Shklyaev, L. Bolotov, N. Uchida, T. Tada, P. Geshev</i>	
Лазерно-индуцированный нагрев германиевых нанонитей при исследовании методом КРС .....	72
<i>А.В. Павликов, П.А. Фори, И.М. Гаврилин, Р.Л. Волков, Н.И. Боргардт, А.А. Дронов, П.К. Кашкаров, С.А. Гаврилов</i>	
Расщепление моды оптических фононов в нанокристаллах InSb, ионно-синтезированных в пленках SiO <sub>2</sub> .....	73
<i>И.Е. Тыщенко, В.А. Володин, В.П. Попов</i>	
Комбинационное рассеяние света и анизотропия проводимости аморфного кремния, модифицированного фемтосекундными лазерными импульсами .....	74
<i>Д.В. Шулейко, Ф.В. Потемкин, И.А. Романов, С.В. Заботнов, А.В. Зотеев, А.Г. Казанский</i>	
Комбинационное рассеяние света в бинарных ионных конденсированных системах .....	75
<i>А.Р. Алиев, М.М. Гафуров, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев</i>	
Применение КР - спектроскопических исследований для реконструкции геологической истории высокобарических пород .....	76
<i>А.В. Корсаков, Т.А. Алифирова, О.В. Щепетова, К.А. Мусияченко, С.В. Ращенко, П.С. Зеленовский, В.Я. Шур</i>	
<i>In-situ</i> КР исследование взаимодействия минералов с водой при одновременно высоких <i>P-T</i> параметрах (до 12 ГПа и 400 °С) .....	77
<i>С.В. Горяйнов, А.С. Крылов, А.Ю. Лихачева, А.Н. Втюрин</i>	
Исследование углей Кузбасса и сорбентов методом спектроскопии комбинационного рассеяния .....	78
<i>В.Ю. Мальшева, А.П. Никитин, З.Р. Исмагилов</i>	
Фазовые переходы в семействе кристаллов двойных солей фторидов (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Me <sup>4+</sup> F <sub>7</sub> (Me <sup>4+</sup> : Sn, Ti, Ge) по данным спектроскопии комбинационного рассеяния .....	79
<i>Ю.В. Герасимова, А.С. Орешонков, Н.М. Лапташ, А.С. Крылов, А.Р. Алиев, Е.М. Рогинский</i>	

Особенности структурных фазовых переходов в кристаллах $Rb_2KReF_6$ .....	80
<i>С.Н. Крылова, А.С. Крылов, А.Н. Втюрин, А.С. Орешонков, В.Н. Воронов</i>	
КР-спектроскопия колебательно-возбуждённых молекул: исследования динамического хаоса.....	81
<i>А.Л. Малиновский, А.А. Макаров, Е.А. Рябов</i>	
Фазовые переходы в условиях высоких давлений в кристаллах полийодидов различного состава с N–N...N водородной связью .....	82
<i>И.Д. Юшина, О.И. Большаков, А.С. Крылов, Е.В. Барташевич</i>	
Структурно-динамические свойства перхлорат иона в системах $(1-x)LiClO_4+xAl_2O_3$ и $(1-x)LiClO_4-LiNO_3+xAl_2O_3$ .....	83
<i>З.Ю. Кубатаев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.Б. Атаев, А.М. Амиров, М.Г. Какагасанов, С.И. Сулейманов</i>	
Проявление магнито-оптических взаимодействий в спектрах КРС магнитных материалов, содержащих редкоземельные элементы.....	84
<i>А.С. Крылов, И.А. Гудим, Е.М. Мошкина, С.Н. Крылова, А.Н. Втюрин</i>	
Исследование нестехиометрии электродных материалов $Li_4Ti_5O_{12}$ и $LiFePO_4$ методом статистического анализа спектров КРС .....	85
<i>Д.В. Пелегов, Б.Н. Слаутин, А.А. Кошкина, А.Р. Махматов, И.Д. Бадьин, А.А. Рябин, В.С. Горшков, А.Л. Холкин, С.-К. Lin, R.N. Nasara, В.Я. Шур</i>	
Вклад резонансов Ферми и Дарлинг-Деннисона в формирование спектров комбинационного рассеяния водных растворов амфифильных соединений.....	86
<i>И.В. Пластинин, С.А. Буриков, Т.А. Доленко, С.А. Доленко</i>	
Методология исследования микобактерий туберкулеза с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния .....	87
<i>А.Ю. Зюбин, А.И. Лаврова, О.А. Маническа, М.З. Догондзе, И.Г. Самусев</i>	
Интеграция методов сканирующей зондовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.....	88
<i>А.В. Шелаев, В.А. Быков</i>	
Комбинационное рассеяние света в биомиметических липидных структурах .....	89
<i>Н.В. Суворцев</i>	
Применение спектроскопии комбинационного рассеяния света для изучения фазовых переходов липидов в замораживаемых ооцитах и эмбрионах млекопитающих .....	90
<i>К.А. Окотруб, В.И. Мокроусова, С.Я. Амстиславский, Н.В. Суворцев</i>	
Низкочастотное комбинационное рассеяние света в фосфолипидных бислоях .....	91
<i>Д.В. Леонов, С.В. Адисцев, Н.В. Суворцев, С.А. Дзюба</i>	
Исследование водных суспензий многослойных везикул фосфолипидов методом спектроскопии Мандельштама-Бриллюэна при различных температурах .....	92
<i>С.В. Адисцев, Н.В. Суворцев</i>	
Исследование комбинационного рассеяния света от везикул насыщенных фосфолипидов .....	93
<i>Ю. В. Зайцева</i>	
Температурная зависимость зарядового состояния цитохромов в замораживаемых эмбрионах мыши .....	94
<i>Е.А. Сажина, К.А. Окотруб, С.Я. Амстиславский, Н.В. Суворцев</i>	

Высокотемпературная спектроскопия КРС как метод для “in-situ” исследований механизмов токообразующих реакций в электродах твердооксидных топливных элементов .....	95
<i>Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, Г.М. Елисејева, И.И. Тартаковсий, Ф.М. Цыбров, С.И. Бредихин</i>	
Применение панорамной спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния для исследования структуры газовых струй с горением .....	96
<i>Д.К. Шараборин, В.М. Дулин, Д.М. Маркович</i>	
Измерения в пламенах методами, основанными на эффекте Рамана.....	97
<i>С.Ю. Федоров, Б.Ф. Бояришинов</i>	
Анализ графитового наполнителя композиционных материалов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света .....	98
<i>Д.В. Пономарева, А.В. Находнова, Е.А. Данилов, Е.И. Тимошук</i>	
Применение спектроскопии комбинационного рассеяния света для исследования элементов кремниевой фотоники .....	99
<i>О.И. Семенова, М.Л. Косинова</i>	
Температурная зависимость спектральных свойств двойных перовскитов типа $KMe(XeNaO_6)$ .....	100
<i>А.А. Аверин, С.Н. Битвин, С.А. Каушанов</i>	
Spectroscopic investigation of rGO nanowires obtained by laser annealing beyond the diffraction limit of light.....	101
<i>Ma Bing, R. D. Rodriguez, A. Lipovka, G. Murastov, M.M. Chehimi, P. Postnikov, E. Sheremet</i>	
Nanoscale mapping of optical absorption with tip-enhanced photo-thermal expansion .....	102
<i>R.D. Rodriguez, A. Reddy, T.I. Madeira, H. Shah, A. Mukherjee, E. Bortchagovsky, E. Sheremet, D.R.T. Zahn</i>	
Фазовые переходы в KDP при комнатной температуре и давлении до 10 ГПа в спектре КРС.....	103
<i>В.А. Абалмасов, С.В. Горяйнов, Н.В. Суровцев</i>	
ГКРС оптическими фонами нанокристаллов CdSe разного размера .....	104
<i>К.В. Аникин, Т.А. Дуда, Д.Р.Т. Цан, А.Г.Милёхин</i>	
Формирование нанокристаллического кремния при лазерном отжиге тонких пленок аморфного субоксида кремния .....	105
<i>Е.А. Баранов, А.О. Замчий, С.Я. Хмель, С.В. Старинский, А.В. Булгаков</i>	
КР-спектроскопия при идентификации синтетических алмазов .....	106
<i>Л.Д. Бардухинов, С.В. Софронеев, О.В. Данилова</i>	
Исследование методом КРС сверхгидратации цеолита ломонтита при высоком давлении в различных водосодержащих средах.....	107
<i>С.В. Горяйнов, У.О. Бородин</i>	
Решение обратных задач спектроскопии комбинационного рассеяния водных растворов солей с применением вейвлет-нейронных сетей .....	108
<i>С.А. Буриков, А.О. Ефиторов, Т.А. Доленко, С.А. Доленко</i>	
Бесконтактный КРС-метод измерения теплопроводности поглощающей свет нанопленки на прозрачной подложке.....	109
<i>П.И. Гешев, В. Поборчий, N. Uchida, T. Tada</i>	
Новый способ формирования слоев пористого германия и их исследование оптическими методами .....	110
<i>Е.Б. Горохов, К.Н. Астанкова, И.А. Азаров, В.А. Володин, М.П. Гамбарян, А.В. Латышев</i>	

Ultra-high sensitive detection with surface-enhanced Raman spectroscopy .....	111
<i>A. Ilchuk, R.D. Rodriguez, D.R.T. Zahn, E. Sheremet</i>	
Комбинационное рассеяние света и фотолюминесценция в кремниевых наночастицах, сформированных импульсной лазерной абляцией пористого кремния .....	112
<i>Ф.В. Кашаев, Д.В. Шулейко, Т.П. Каминская, С.В. Заботнов, А.В. Колчин, Л.А. Головань</i>	
Применение КР-спектроскопии для анализа CVD-графена.....	113
<i>И.А. Костогруд, Е.В. Бойко, Д.В. Смовж</i>	
Спектры КРС корректирующих треков, записанных излучением фемтосекундного лазера в LiNbO <sub>3</sub> световодах .....	114
<i>С.М. Кострицкий, О.Г. Севостьянов, И.М. Чиркова, М.А. Бухарин, Н.Н. Скрябин, Ю.Н. Коркишко, В.А. Федоров</i>	
SERS подложки на основе золотых наночастиц, полученных методом импульсной лазерной абляции в жидкости.....	115
<i>А.В. Кравченко, И.Н. Латин</i>	
Возможности использования спектроскопии комбинационного рассеяния света сыворотки крови в определении метастазов при колоректальном раке .....	116
<i>М.В. Кручинина, В.Н. Кручинин, В.А. Володин, С.Е. Пельтек, Я.И. Прудникова, А.А. Громов, Г.В. Шувалов</i>	
Динамика решеток и барическое поведение фононов в кристаллах Hg <sub>2</sub> Vg <sub>2</sub> при высоких гидростатических давлениях.....	117
<i>Е.М. Рогинский, А.С.Крылов, Ю.Ф.Марков</i>	
Влияние водородной связи на интегральную интенсивность линий в СКР .....	118
<i>Н.Л. Лаврик</i>	
Спектральный анализ адамантан-содержащих молекул – потенциальных антибактериальных веществ .....	119
<i>А.С. Мацукович, М.Б. Шундалов, Л.Л. Гладков, С.В. Гапоненко</i>	
Колебательная спектроскопия тонких органических пленок, нанесенных на массивы наноантенн ..	120
<i>И.А. Милёхин, Е.Е. Родякина, С.А. Кузнецов, А.Г. Милёхин, А.В. Латышев</i>	
Структурные особенности природных углеродистых веществ разного генезиса по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света.....	121
<i>Т.Н. Мороз, С.В. Горяйнов, В.А. Пономарчук</i>	
Роль коллективных мод поверхностного плазмонного резонанса высокого порядка в эффективности усиления сигнала ГКР.....	122
<i>С.Н. Терехов, С.М. Качан, А.Ю. Панарин, П. Мойзес</i>	
Раман картирование кристаллов алмаза с включениями оливина.....	123
<i>С.С. Угайева, В.И. Попов, С.В. Горяйнов</i>	
Усиление комбинационного рассеяния света локализованными плазмонами в наночастицах алюминия.....	124
<i>А.О. Муравицкая, П.М. Адам, С.В. Гапоненко</i>	
Исследование структурных особенностей рутила, модифицированного оксидом церия, методом комбинационного рассеяния .....	125
<i>А.П. Никитин, Н.В. Шикина, З.Р. Исмагилов</i>	
Исследование углеродных сорбентов методом комбинационного рассеяния .....	126
<i>А.П. Никитин, А.П. Козлов, В.Э. Цветков, З.Р. Исмагилов</i>	

Электродные композитные материалы с малым содержанием углерода. Особенности спектроскопии КРС и использование комбинированных подходов.....	127
<i>Д.В. Пелегов, Б.Н. Слаутин, Д.К. Кузнецов, В.И. Пряхина, А.А. Кошкина, К.И. Шишкин, S.-K. Lin, R.N. Nasara, В.Я. Шур</i>	
Усиление сигналов КР атмосферного воздуха на серебряной дифракционной решетке.....	128
<i>Д.В. Петров, А.Р. Заринов</i>	
Кристаллическая структура и колебательные свойства ферробората празеодима $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ .....	129
<i>В.П. Петров, В.А. Чернышев, А.Е. Никифоров</i>	
Диагностика водно-этанольных растворов с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния и искусственных нейронных сетей.....	130
<i>И.В. Пластинин, С.А. Буриков, Т.А. Доленко, А.О. Ефиторов, И.В. Исаев, К.А. Лаптински, О.С. Сарманова, С.А. Доленко</i>	
Напряжения в КНС структурах, сформированных водородным переносом слоев кремния с оксидами на сапфир.....	131
<i>В.П. Попов, А.В. Антонов, В.А. Володин, И.Е. Тыщенко</i>	
Колебательная и ориентационная релаксация роданид-иона в полимерах (ПВС, ПЭГ).....	132
<i>К.Ш. Рабаданов, М.М. Гафуров, Н.С. Шабанов, М. Ахмедов, М.Г. Какагасанов</i>	
Зависимость КР-спектра кремния от температуры и давления.....	133
<i>А.В. Романенко, С.В. Горяйнов, А.Ю. Лихачева, С.В. Ращенко, К.Д. Литасов</i>	
Спектры комбинационного рассеяния света, тонкие особенности структуры и оптические свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ .....	134
<i>Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Р.А. Титов, А.А. Яничев, Н.А. Теплякова</i>	
Гигантское комбинационное рассеяние на серебряных субстратах, модифицированных моно- и бифункциональными азостильбенами.....	135
<i>А.Н. Смирнов, О.В. Одинцова, Е.В. Соловьева</i>	
Структура $\text{Ge}(\text{GeSn})$ слоев, полученных в матрице Si.....	136
<i>А. Б. Талочкин</i>	
Неупругое рассеяние света в пленках железо-иттриевого граната и пермаллоя.....	137
<i>А.В. Телегин, В.Д. Бессонов, В.С. Теплов</i>	
Влияние взаимного расположения наночастиц золота и аналита на усиление комбинационного рассеяния света.....	138
<i>О.С. Кулакович, Е.В. Шабуня-Клячковская, А.С. Мацукович, Л.Л. Троцюк, С.В. Гапоненко</i>	
Структура и динамика решетки редкоземельных гранатов $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (RE = Gd–Lu, Y): <i>ab initio</i> расчет.....	139
<i>В.А. Чернышев, А.В. Сердцев, А.Е. Никифоров</i>	
Фононный спектр $\text{MeF}_2$ (Me=Ca, Sr, Ba, Pb) в кубической и орто- фазах: <i>ab initio</i> расчет.....	140
<i>В.А. Чернышев, В.С. Рюмиин</i>	
Is it really TERS? Why standards in tip-enhanced Raman spectroscopy are needed and what we are doing about it.....	141
<i>R.D. Rodriguez, D.D. Pineda, A. Mukherjee, L. Dedelaite, A. Ramanavicius, D.R.T. Zahn, E. Sheremet</i>	
Сравнение структурных особенностей расплавов молибдатов лития и калия.....	142
<i>А.А. Соболев, В.Е. Шушкин, В.И. Луканин, Л.В. Мусеева, А.А. Копалкин</i>	

Применения комбинационного рассеяния для тестирования 2D материалов на основе графена.....	143
<i>Е.А. Якимчук, Н.А. Небогатикова, В.А. Володин, И.В. Антонова</i>	
Комбинационное рассеяние света и фазовые переходы в пленках $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	144
<i>А.С. Анохин, А.В. Павленко</i>	
Исследование спектров комбинационного рассеяния углеродных нанотрубок синтезированных методом химического осаждения их газовой фазы.....	145
<i>Н.В. Минаев, М.С. Молоденский, Е.В. Зенова, А.М. Тагаченков, М.А. Тархов, Ю.В. Ануфриев, А.В. Терентьев, С.А. Минаева</i>	
Структура вибронной полосы в спектре возбуждения люминесценции одиночной молекулы металлопорфирина при криогенных температурах .....	146
<i>А.О. Савостьянов, И.Ю. Еремчев, А.А. Горшелев, С.В. Орлов, А.В. Наумов, А.С. Старухин</i>	

В.С. Горелик

*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 53*

*тел: +7 (499) 132-6905, эл. почта: [gorelik@lebedev.ru](mailto:gorelik@lebedev.ru)*

Открытие явления комбинационного рассеяния (КР) света (Раман-эффекта) в 1928 году привело к созданию нового научного направления в физике, которое может быть классифицировано как «комбинационная оптика». Главная идея Л.И. Мандельштама- одного из идеологов этого направления- состояла в возможности реализации комбинационных процессов с участием волн различной природы: оптических, акустических, решёточных и др. В дальнейшем эту идею на квантовом языке развил И.Е. Тамм, предложивший рассматривать элементарные комбинационные процессы как неупругие реакции между квазичастицами: фотонами, оптическими фононами, акустическими фононами, и др. Таким образом, простейший процесс стоксова КР в среде можно описывать как распад фотона возбуждающего излучения на стоксов фотон, характеризующийся меньшей энергией, и оптический фонон кристалла или квант молекулярного колебательного возбуждения в жидкости или газе. В антистоксовом процессе реализуется неупругое столкновение фотона возбуждающего излучения с оптическим фононом или колебательным квантом. В случае так называемого рассеяния Мандельштама-Бриллюэна аналогичный процесс реализуется с акустическими фононами или звуковыми квантами в среде. После первых опытов по наблюдению процессов КР и регистрации соответствующих спектров был сделан важный вывод о большой практической значимости обсуждаемого эффекта, так как регистрация спектров КР позволяет получать «отпечатки пальцев» молекул и кристаллов в виде соответствующего набора частот колебаний, участвующих в процессах КР. Наблюдаемые линии в спектрах КР молекул и кристаллов несут информацию, в первую очередь, о так называемых фундаментальных модах, разрешённых правилами отбора. В дальнейшем выяснилось, что, кроме фундаментальных мод, в спектре КР могут проявляться дополнительные линии или полосы, соответствующие обертонам и составным тонам, усиленным в некоторых случаях из-за так называемого резонанса Ферми. В этих случаях принято говорить о КР второго и более высоких порядков. В случае кристаллов элементарные процессы КР второго порядка происходят с участием не одного, а сразу двух фононов, соответствующих различным точкам зоны Бриллюэна. В результате спектр КР второго порядка в кристаллах принимает континуальный характер. Новый этап в исследованиях КР начался после открытия лазеров и развития нелинейной оптики. Выяснилось, что лазер является очень удобным источником возбуждающего излучения при регистрации спектров. Развитие лазерной техники привело также к обнаружению новых явлений, относящихся к комбинационной оптике. Известно, что полярные моды в диэлектрических средах сильно взаимодействуют с электромагнитными волнами. В нецентросимметричных кристаллах обнаруживается новый вид КР: неупругое рассеяние света на поляритонах или так называемое параметрическое рассеяние света. Вдали от поляритонного резонанса такое рассеяние можно интерпретировать как КР света на свете. Обратный процесс, соответствующий антистоксову КР, известен в оптике как генерация оптических гармоник. Использование высокоинтенсивных лазеров привело к открытию нового эффекта комбинационной оптики- вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) света. Было обнаружено также вынужденное глобулярное рассеяние света на осцилляциях сферических наночастиц. На основе ВКР в настоящее время создаются преобразователи частоты лазерного излучения. Как выяснилось из экспериментов, при достаточно большой интенсивности возбуждающего излучения наблюдается многофотонное вынужденное параметрическое рассеяние света. При этом возникает бифотонное стокс-антистоксово излучение, имеющее характерное угловое и частотное распределение в соответствии с законами сохранения энергии и квазиимпульса в реакции четырёх квазичастиц. Бифотонное стокс-антистоксово излучение представляет собой новый вид когерентного излучения, состоящего из пар перепутанных фотонов. В дальнейшем предстоит более детальное исследование этого излучения для установления возможности эффективной генерации оптических гармоник, для возбуждения процессов гиперкомбинационного рассеяния света, а также для поиска новых типов фотонных состояний: связанных состояний фотонов, аналогов гравитационных квантов и т.д. Таким образом, к настоящему времени обсуждаемая область исследований остаётся актуальной как с точки зрения приложений, так и для установления новых закономерностей комбинационной оптики.

# Комбинационное рассеяние света и структурные фазовые переходы

А.Н. Втюрин

*Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, 660036, Красноярск, Россия*

*Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск, Россия*

*тел: +7 (908) 200-4440, эл. почта: [vturin@iph.krasn.ru](mailto:vturin@iph.krasn.ru)*

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света используется для исследования структурных фазовых переходов в кристаллах и роли динамики решетки в их механизмах практически с момента открытия самого явления [1–5]. Современное развитие экспериментальной техники, включая и лазерные источники возбуждения, и регистрирующую спектральную аппаратуру привело к тому, что методика спектроскопии КР превратилась из экзотического эксперимента в рутинный широко используемый во всем мире подход, позволяющий получать количественную информацию о фононной подсистеме исследуемых кристаллов и роли фононов в возникновении нестабильностей кристаллических решеток.

Для получения надежной количественной информации об изменениях динамики кристаллической решетки, вызванных структурным фазовым переходом под действием внешних воздействий (температуры, давления и пр.) в первую очередь надо учесть и исключить влияние «естественных» причин изменения спектральных параметров, не связанных непосредственно с переходными процессами: изменение населенностей колебательных состояний, ангармонизм колебаний решетки, индуцированный температурой структурный беспорядок. В докладе будут рассмотрены проявления этих эффектов в спектре и методы их учета.

Современное спектральное оборудование позволяет регистрировать индуцированные фазовыми переходами изменения спектральных параметров с высокой точностью, в связи с чем во многих случаях подобные измерения параметров высокочастотных колебаний («жестких» мод) становятся не менее информативными, чем традиционная спектроскопия мягких мод. В докладе будут представлены примеры применения этих подходов и проанализировано их сравнение. Особое внимание будет уделено спектроскопии низкочастотных колебаний и количественному анализу параметров спектральных контуров вблизи центрального пика рассеяния, влиянию аномалий затухания мягких мод и взаимодействию мод вблизи фазовых переходов.

Также будет рассмотрено влияние фазовых переходов на электрон-фононное взаимодействие в кристалле и проявление этого влияния в спектре комбинационного рассеяния. Также будут рассмотрены примеры магнитных фазовых переходов в кристаллах мультиферроиков.

## *Литература*

- [1] G. S. Landsberg, L. I. Mandelstam. // *Ztschr. Phys.* 1929. V. 58, P. 250.
- [2] В. Л. Гинзбург. // *УФН* 1949, Т. 38, С. 490.
- [3] В. С. Горелик, Х. Ш. Рустамов, Ю. С. Кузьминов. «Мягкие» колебания в спектре комбинационного рассеяния света в кристаллах. *Краткие сообщения по физике. ФИАН СССР*, 1977, № 2, С. 47.
- [4] В. Л. Гинзбург, А. П. Леванюк, А. А. Собянин. // *УФН* 1980. Т. 47. С. 615.
- [5] Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов. *Современные проблемы науки о конденсированных средах* Ред. Г. З. Камминз, А. П. Леванюк. М., Наука, 1990.

# Локально-усиленное вынужденное комбинационное рассеяние света в субволновой планарной антенне из нитрида титана

С.С. Харинцев<sup>1,2</sup>, А.В. Харитонов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Казанский федеральный университет, Казань, 420008, Кремлевская ул., 16а

<sup>2</sup> Институт перспективных технологий АН РТ, Казань, 420111, ул. Баумана 20

тел: +7 (843) 315214, эл. почта: [skharint@gmail.com](mailto:skharint@gmail.com)

Эффекты локализации и усиления нелинейно-оптических сигналов с помощью генерации поверхностных плазмонов в субволновых металлических и полупроводниковых структурах нашли широкое применение в области создания ультракомпактных когерентных источников света (например, раман-лазеров), плазмонных био-сенсоров, позволяющих детектировать одиночные молекулы, широкополосных поглотителей солнечного света, используемых для повышения эффективности термо-фотовольтаических элементов, плазмонных нагревателей для термо-ассистируемой магнитной записи и т.д. Основным преимуществом использования плазмонов является возможность создания аномально высоких напряженностей электрического поля  $10^7$ - $10^{10}$  В/м при освещении пространственно-ограниченных структур (антенн или резонаторов) непрерывным лазерным светом малой интенсивности  $\sim$ МВт/см<sup>2</sup>. По аналогии со световыми импульсами высокой

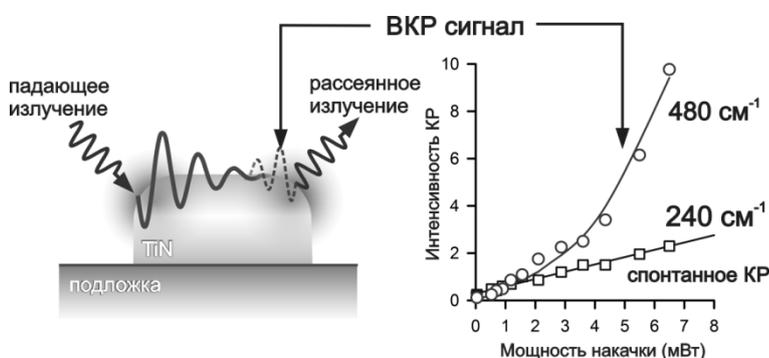


Рис. 1. Схема локально-усиленного ВКР.

комбинационного рассеяния света в планарных TiN антеннах, освещаемых непрерывным лазерным светом малой мощности. Как показано на рис. 1, интенсивность комбинационного рассеяния (КР) первого порядка нитрида титана ( $240 \text{ см}^{-1}$ ) изменяется линейно с увеличением мощности падающего излучения, тогда как интенсивность второго обертона КР ( $480 \text{ см}^{-1}$ ) изменяется нелинейно. В нелинейной оптике такое поведение является характерным признаком вынужденного комбинационного рассеяния света. Наличие высоких обертонов на частотах  $720 \text{ см}^{-1}$ ,  $960 \text{ см}^{-1}$  и  $1200 \text{ см}^{-1}$  в спектрах ВКР подтверждает эффект усиления благодаря возбуждению поверхностных плазмонов. Эффект нелинейного усиления исчезает при изменении показателя преломления окружающей среды благодаря условию Фрелиха [1]. Поляризационная зависимость рэлеевского отражения от TiN антенны является прямым доказательством возбуждения поверхностного локализованного плазмона.

Таким образом, в работе впервые демонстрируются локализация и усиление оптического сигнала в субволновой планарной антенне из нитрида титана благодаря генерации оптической нелинейности третьего порядка при использовании непрерывного лазерного излучения малой мощности. В основе этого явления лежит нелинейное взаимодействие широкополосной плазмонной накачки и локализованной стоксовой волны в плазмонной раман-активной пространственно-ограниченной среде.

## Литература

[1] S.S. Kharintsev, A.V. Kharitonov, S.K. Saikin, A.M. Alekseev, S.G. Kazarian. // Nano Letters. 2017. V.17(9), P.5533-5539.

## Вынужденные параметрические комбинационные процессы в конденсированных средах

В.С. Горелик<sup>1</sup>, А.И. Водчиц<sup>2</sup>, В.А. Орлович<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, 53

<sup>2</sup> Институт Физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,  
220072 Минск, Проспект Независимости, 68

После появления интенсивных лазерных источников света было обнаружено явление вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) света в различных диэлектрических средах. При этом, в отличие от спонтанного комбинационного рассеяния (КР), в спектре рассеянного излучения наблюдается резкое возрастание интенсивности одной из наиболее сильных линий спонтанного стоксова КР. При дальнейшем увеличении спектральной интенсивности возбуждающего излучения в молекулярных диэлектрических средах и кристаллах возникают несколько стоксовых, а также антистоксовых компонент, интенсивность которых близка к интенсивности возбуждающего излучения. В этом случае осуществляются вынужденные параметрические комбинационные процессы, при которых происходит одновременное уничтожение двух квантов возбуждающего излучения и рождение пар стоксовых и антистоксовых компонент, т.е. реализуется режим вынужденного параметрического комбинационного рассеяния (ВПКР). На первом этапе исследований в жидкостях и кристаллах для возбуждения ВКР использовались гигантские импульсы лазеров на рубине или алюмоиттриевом гранате с длительностью около 10 нс и с достаточно большой энергией в каждом импульсе (0,1-1 Дж). При фокусировке такого излучения диэлектрическую среду в образце происходили процессы деструкции, ограничивающие возможности наблюдения ВКР во многих средах. В данной работе приводятся результаты исследований ВПКР в различных конденсированных диэлектрических средах, возбуждаемые [1] ультракороткими (60-80 пс) лазера YAG:Nd<sup>3+</sup>. Для возбуждения спектров ВКР весьма эффективной оказалась вторая оптическая гармоника лазера YAG:Nd<sup>3+</sup> с длиной волны излучения  $\lambda=510.6$  нм, а также основная линия генерации с длиной волны 1064 нм. Используемый лазер обеспечивал генерацию сверхкоротких импульсов с энергией в каждом импульсе 1-20 мДж и частотой повторения 100 Гц при средней мощности 10-100 мВт.

Экспресс-регистрация спектров ВПКР проводилась малогабаритным волоконно-оптическим спектрометром типа FSD-8 с многоэлементным приёмником, обеспечивающим цифровую обработку спектров в диапазоне 200-1100 нм.

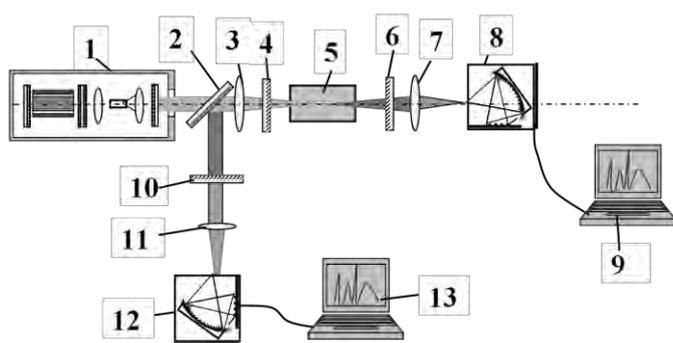


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для регистрации спектров ВПКР в конденсированных средах; 1 – лазерный источник излучения; 2 – поворотное диэлектрическое зеркало; 3,7,11 – линзы, 4,6,10 – диэлектрические зеркала и фильтры, 5 – образец; 8,12 – спектрометры, 9,13 – компьютеры.

В качестве объектов исследования были выбраны жидкости (лёгкая и тяжёлая вода, этанол, глицерин) и монокристаллы (нитрат бария, кальцит, бромат натрия) и кристаллические порошки (LiOH, LiOD). Были обнаружены эквидистантные частотные гребёнки в виде многочисленных стоксовых и антистоксовых компонент, простирающихся от далёкой инфракрасной области до ультрафиолетового диапазона.

### Литература

[1] V.S. Gorelik, A.D. Kudryavtseva, N.V. Tcherniega, A.I. Vodchits, V.A. Orlovich. Journal of Russian Laser Research, Volume 34, Number 1, pp. 50-58, 2013.

# Эффект кросс-корреляции интенсивности в твердотельном ВКР-лазере с многомодовой накачкой

Р.В. Чулков<sup>1</sup>, В.Ю. Маркевич<sup>1</sup>, А. Алямани<sup>2</sup>, В.А. Орлович<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,  
220072 Минск, Беларусь, пр. Независимости, 68-1

<sup>2</sup> Центр науки и технологии им. короля Абдулазиза (KACST), 11442 P.O Box 6086, Riyadh, Saudi Arabia  
тел: +375 (17) 284-1065, факс: +375 (17) 284-1665, эл. почта: [ruslan.chulkov@gmail.com](mailto:ruslan.chulkov@gmail.com)

Преобразователи на вынужденном комбинационном рассеянии (ВКР) успешно демонстрируют свой потенциал в многочисленных приложениях науки и технологии. В качестве источников оптической накачки в них обычно используются спектрально-многомодовые лазерные импульсы. Влияние корреляционных характеристик многомодовой накачки на свойства преобразованного излучения подробно исследовано для однопроходной геометрии ВКР-преобразователя. В ходе этих работ установлена сильная зависимость между инкрементом усиления ВКР и значениями коэффициентов кросс-корреляции взаимодействующих полей [1,2]; обнаружено существенное увеличение энергии стоксовых импульсов на выходе ВКР-усилителя, если их мелкомасштабная структура хорошо согласована со структурой поля накачки [3,4]. Статистическая взаимосвязь между амплитудами полей при ВКР в поле шумовой накачки также рассматривалась для условий оптической обратной связи [2]. Возможность фазировки стоксовых мод была предсказана [5] и обнаружена при внутрирезонаторном ВКР [6] и в излучении волоконного ВКР-лазера [7].

В настоящей работе мы обсуждаем кросс-корреляционные эффекты и их влияние на динамику генерации твердотельного ВКР-лазера, возбуждаемого импульсами отдельного многомодового лазера. Используя результаты численного моделирования, мы выявляем резкое возрастание коэффициента кросс-корреляции интенсивности лазерных полей, когда эффективная длина резонатора ВКР-лазера согласована с длиной резонатора лазера накачки (рис. 1а). Для этих условий мы предсказываем локальное снижение порога ВКР-генерации, увеличение эффективности преобразования в стоксовое излучение, а также возможность самосинхронизации мод и генерации цуга пикосекундных стоксовых импульсов. Реализуя ВКР в кристалле нитрата бария при накачке наносекундными импульсами 2-ой гармоники АИГ:Nd лазера, мы экспериментально демонстрируем обоснованность наших предсказаний и наблюдаем 30% снижение порога и существенный рост энергии импульсов генерации (рис. 1б) при одновременном сокращении их длительности до значений, не превышающих временного разрешения системы регистрации (0.3 нс).

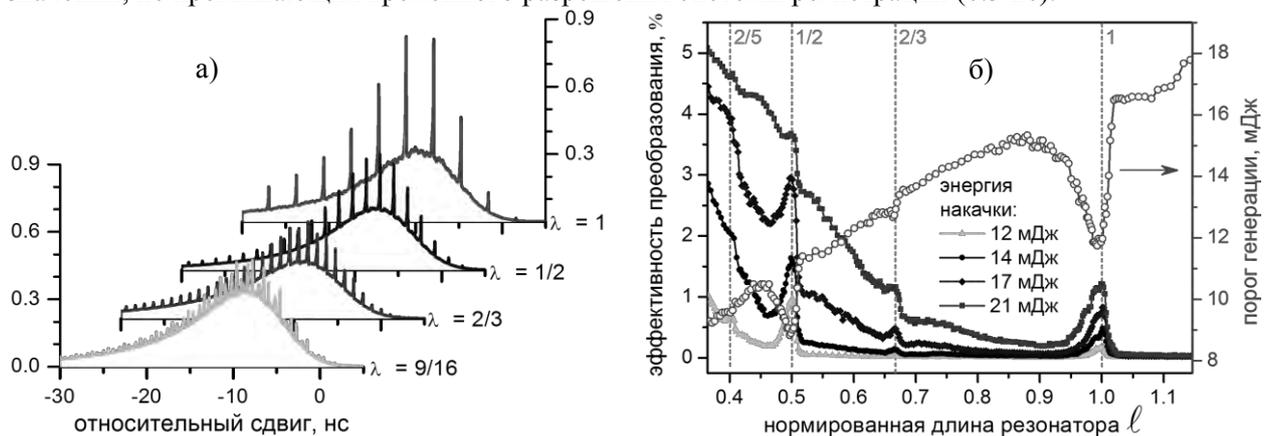


Рис. 1. Кросс-корреляционные трассы (а); порог генерации и эффективность преобразования (б).

## Литература

- [1] У.Е. Дьяков // Краткие физ. сообщения. – 1973. – Т. 4. – С. 2; Т. 5. – С. 39.
- [2] D. J. Spence // Prog. Quantum Electron. – 2017. – V. 51. – P. 1.
- [3] E. A. Stappaerts, W. H. Long, and H. Komine // Opt. Lett. – 1980. – V. 5. – P. 4.
- [4] J. Rifkin [et al.] // JOSA B. – 1988. – V. 5. – P. 1607.
- [5] S. K. Isaev [et al.] // Sov. Phys. JETP. – 1980. – V. 52. – P. 626.
- [6] И. В. Кравцов, Н. И. Наумкин // Квант. Электр. – 1979. – Т. 6. – С. 375.
- [7] Z. Q. Luo [et al.] // Opt. Express. – 2012. – V. 20. – P. 19905.

# Интенсивности линий LO и TO фононов в спектрах КР как способ оценки нелинейной оптической восприимчивости

М.Б. Смирнов<sup>1</sup>, Д.В. Панькин<sup>1</sup>, Е.М. Рогинский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,  
199034, Университетская наб., 7/9

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург,  
194021, Политехническая, 26

В нелинейных оптических материалах диэлектрическая восприимчивость  $\chi_1$  меняется при изменении напряженности внешнего электрического поля  $E$ . Аналогичный эффект наблюдается и в полях, индуцированных продольными оптическими фононами. Исследуя рассеяние света на продольном оптическом фоне  $Q$  в кристалле с сильной оптической нелинейностью ( $\chi_2 \gg 0$ ) необходимо учитывать влияние на диэлектрическую восприимчивость макроскопического электрического поля  $E_{LO}$ , сопровождающего LO колебания. Следовательно, для LO-фононов выражение для рамановского тензора содержит два вклада:

$$R_{LO} = \frac{\partial \chi_1}{\partial Q} + \frac{\partial \chi_1}{\partial E_{LO}} \frac{\partial E_{LO}}{\partial Q} = R_{TO} + 2\chi_2 \frac{\partial E_{LO}}{\partial Q}, \quad (1)$$

Производная  $\frac{\partial E_{LO}}{\partial Q}$  есть величина, определяющая величину LO-TO расщепления, которая доступна экспериментальному измерению. Таким образом, в работе [1], была выдвинута идея о том, что из экспериментальных данных по частотам и абсолютным рамановским интенсивностям LO и TO фононов можно оценить величины  $\chi_2$ .

В данной работе исследована применимость соотношения (4) для оценки величины  $\chi_{2zzz}$  в кристалле AlN со структурой вюрцита. Учтем, что фононный спектр рассматриваемого кристалла одномодовый – в любой поляризации  $x, y, z$  содержит единственный полярный фонон. Это позволяет для A1 моды, поляризованной по  $z$ , переписать соотношение (1) в виде

$$\left. \frac{\partial \chi_{zz}^1}{\partial Q} \right|_{LO} = \left. \frac{\partial \chi_{zz}^1}{\partial Q} \right|_{TO} + \Delta \cdot \chi_{zzz}^2, \quad \text{где } \Delta = -2 \sqrt{\frac{4\pi}{V \varepsilon^\infty}} (\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2) \quad (2)$$

Подставляя в (2) экспериментальные данные из работы [2]:

$$\omega_{TO} = 613 \text{ см}^{-1}, \quad \omega_{LO} = 890 \text{ см}^{-1}, \quad \varepsilon^\infty = 4.8, \quad V = 41 \text{ \AA}^3$$

получаем

$$\Delta = -3 \cdot 10^{10} \text{ (V/m)} [1/(\text{A amu}^{1/2})] \quad (3)$$

Для оценки компонент рамановских тензоров LO и TO мод мы использовали результаты квантово-механического неэмпирического расчета, детали которого описаны в работе [3]. Для моды A1(TO) эта величина (в атомных единицах  $\times 10^3$ ) составила  $R_{zz} = -5.9514$ , а для A1(LO) моды ( $895 \text{ см}^{-1}$ ) мы получили  $R_{zz} = -2.7383$ . После перевода в стандартные единицы получаем

$$R_{LO} - R_{TO} = 0.26 \text{ \AA}^{-1} \text{ amu}^{-1/2} \quad (4)$$

Сопоставляя (2), (3) и (4), получаем оценку величины гиперполяризуемости

$$\chi_{2zzz}^2 = -9 \cdot 10^{-12} \text{ m/V},$$

что неплохо согласуется с экспериментальным значением [4]

$$\chi_{2zzz}^2 = (-6.3 \pm 3.5) \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$$

Вывод: Приведенные в работе численные оценки подтверждают возможность использования рамановской спектроскопии, включающей количественные оценки интенсивностей линий LO и TO фононов, в качестве метода определения нелинейной восприимчивости второго порядка.

## Литература

- [1] W. D. Johnston, Phys. Rev. B **1**, 3490 (1970)
- [2] V. Yu. Davydov et al., Phys. Rev. B **58**, 12899 (1998)
- [3] V. Yu. Davydov et al., Phys. Status Solidi A **210**, 484 (2013)
- [4] J. Chen et al., Appl. Phys. Lett. **66**, 1129 (1995)

## Влияние кулоновского взаимодействия между электронами на резонансное неупругое рассеяние света

Р.З. Витлина<sup>1</sup>, Л.И. Магарилл<sup>1,2</sup>, А.В. Чаплик<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников СО РАН им. А.В. Ржанова, 630090, Новосибирск

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск

тел: +7 (383) 333-3264, факс: +7 (383) 333-2766, эл. почта: [ritta@isp.nsc.ru](mailto:ritta@isp.nsc.ru)

Теоретически исследуется резонансное (частота падающего света близка к расстоянию между зоной проводимости и какой-либо ветвью валентной зоны) неупругое рассеяние света наноструктурами. Показано, что существуют некоторые соотношения между наблюдаемыми характеристиками неупругого рассеяния, которые удаётся установить, не прибегая к каким-либо приближениям для учёта межчастичного взаимодействия. Это продемонстрировано на примере рамановского рассеяния света на нейтральном доноре, а также при рассеянии на квантовых кольцах, когда в начальном и конечном состояниях в кольце находится один или два электрона.

Неупругое рассеяние света является двухступенчатым квантовым переходом. В начальном и конечном состояниях имеется один или два электрона в зоне проводимости и заполненная валентная зона. Кулоновское взаимодействие этих электронов с окружением сводится к поляризации заполненной валентной зоны, т.е. к определённому вкладу в диэлектрическую проницаемость кристалла.

При рассеянии на нейтральном доноре или одноэлектронном кольце в промежуточном состоянии в зоне проводимости оказываются два электрона и дырка в валентной зоне. Перестановочная симметрия волновой функции этого состояния зависит от суммарного спина  $S$  электронной подсистемы. В частности, при  $S=0$  низшему по энергии состоянию в случае донора соответствует связанный на нем экситон, а в случае одноэлектронного кольца – трион. Сечение существенно зависит от того, через какое промежуточное состояние идёт процесс рассеяния. Например, при резонансе с участием спин-отщепленной ветви валентной зоны и антисимметричного промежуточного состояния сечение будет в 9 раз больше, если вектора поляризации падающего ( $e_1$ ) и рассеянного ( $e_2$ ) света параллельны, чем в случае, когда они взаимно перпендикулярны. Для симметричного промежуточного состояния сечение будет одинаковым при параллельных и взаимно перпендикулярных векторах поляризации. Различие в сечениях при изменении поляризаций показывает, через какое промежуточное состояние (симметричное или антисимметричное) идёт процесс рассеяния.

В случае двух-электронного кольца волновые функции начального и конечного состояний находятся в “осцилляторном” приближении, опирающемся на малость колебательной энергии по сравнению с типичной кулоновской энергией. В промежуточном состоянии имеем три электрона в зоне проводимости и дырку в валентной зоне. Движение центра масс четырёхчастичного комплекса отделяется. Волновая функция относительного движения является блоховской функцией на 3D решетке. В кольце три частицы (два электрона и дырка) могут сблизиться, а оставшийся электрон благодаря кулоновскому отталкиванию стремится максимально удалиться (на угловое расстояние  $\approx \pi$ ). Поэтому приближенно в качестве «атомной» (узельной) функции можно использовать произведение волновой функции относительного движения в трионе на осцилляторную функцию, описывающую относительное движение электрона с массой  $m_e$  и триона как отрицательно заряженной частицы с массой  $2m_e + m_h$ . Огибающую функцию промежуточного состояния характеризует спин электронной подсистемы  $S$ , он может быть равен  $3/2$  или  $1/2$ . При  $S=3/2$  орбитальная функция антисимметрична по электронным координатам, при  $S=1/2$  имеем два дублета, волновая функция одного из дублетов антисимметрична по паре электронных координат, волновая функция другого дублета симметрична.

Поляризационные характеристики рассеяния света на двух-электронном кольце не связаны с конкретным видом волновых функций промежуточного состояния. Найдено, что сечение для перехода из триплетного ( $\Sigma=1$ ,  $\Sigma$  - полный спин двух-электронной системы) состояния в триплетное существенно зависит от того, через какое промежуточное состояние (« $S=3/2$ » или « $S=1/2$ ») идет процесс рассеяния. Для перехода через « $S=3/2$ » - промежуточное состояние сечение будет в 6 раз меньше, если вектора поляризации падающего и рассеянного света перпендикулярны ( $e_1 \perp e_2$ ), чем, если они параллельны ( $e_1 \parallel e_2$ ). Для перехода через дублетные состояния ( $S=1/2$ ) это отношение оказывается равным  $2 : 3$ .

## Последние достижения компании Renishaw (Великобритания) в производстве оборудования для спектроскопии комбинационного рассеяния

**К.В. Понкратов**

ООО «Ренишоу», Москва,

115477, Кантемировская, 58

тел: +7 (495) 231-1677, факс: +7 (495) 231-1678, эл. почта: [kyponkratov@yandex.ru](mailto:kyponkratov@yandex.ru)

Компания Renishaw (Великобритания) – один из мировых лидеров в разработке и производстве оборудования для спектроскопии комбинационного рассеяния. В настоящее время, в модельный ряд входят как приборы базового уровня, так и комплексные исследовательские системы, включающие комбинацию КР-спектроскопии с зондовой, сканирующей электронной, и люминесцентной спектроскопией. Диапазон длин волн возбуждения – от 229 до 1064 нм, количество лазеров – до 8. Оригинальные технические решения, запатентованные компанией, позволили создать микроспектрометр с высокой чувствительностью, стабильностью параметров и надежностью.



*Рис. 1. Спектрометр inVia Qontor*

Последняя разработка компании – спектрометр inVia Qontor, имеющий функцию автофокусировки на образце в реальном времени. Он позволяет получать карты поверхностей с перепадом высот до 15 мм. Таким образом, при получении спектрохимических изображений, влияние падения интенсивности спектра по причине расфокусировки лазера на разновысоких участках образца минимизируется.

В докладе приведены примеры данных, полученных для различных объектов исследования.

## Гигантское комбинационное рассеяние неорганическими микро- и нанокристаллами

**С.В. Гапоненко**, О.С. Кулакович, Е.В. Шабуня-Клячковская, Д.В. Гузатов  
*Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,  
пр. Независимости, 68, 220072 Минск, Беларусь  
Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь  
+375-172840742, эл.почта: [s.gaponenko@ifanbel.bas-net.by](mailto:s.gaponenko@ifanbel.bas-net.by)*

Плазмонное усиление комбинационного рассеяния молекулами изучается уже несколько десятилетий. Благодаря высокой чувствительности метода гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), вплоть до возможности анализа одиночных молекул, открываются широкие перспективы для решения прикладных задач в медицине, экологии, криминалистике. В этом контексте возникает вопрос, насколько опыт молекулярной спектроскопии ГКР может быть распространён на анализ неорганических веществ – нано- и микрокристаллов.

На сегодняшний день несколькими группами показана возможность плазмонного усиления комбинационного рассеяния нанокристаллами размером 2-5 нм [1-4]. Фактор усиления составляет  $10^2$ - $10^3$ , что гораздо ниже, чем для молекул. Для нанокристаллов оксида цинка нами было получено максимальное усиление КР  $10^4$  на поверхности серебряной коллоидной пленки [4], что позволило обеспечить уровень детектируемости квантовых точек в концентрации  $10^{-18}$  моля. Показано преимущество использования серебряных пленок перед золотыми: фактор усиления интенсивности КР нанокристаллов оксида цинка на аналогичных пленках золота составил на 2 порядка меньше вследствие побочного разогрева квантовых точек. Полученные результаты позволили выдвинуть новую идею о применении квантовых точек как рамановских меток вместо флуоресцентных в иммуногистологических исследованиях [4].

Что касается исследования микрокристаллов методом ГКР, долгое время считалось, что плазмонные эффекты не будут вносить существенный вклад в усиление комбинационного рассеяния в силу того, что частицы неорганических пигментов имеют микронные размеры, что на несколько порядков превышает размеры наночастиц благородных металлов. Тем не менее, наши результаты, опубликованные в [5-7], демонстрировали систематическое усиление комбинационного рассеяния неорганическими микрокристаллитами ультрамарина и киновари вблизи коллоидных наночастиц серебра, а также на Ge/Si-наноструктурах, покрытых наночастицами золота или серебра.

Дальнейшее развитие методик и их оптимизация позволили получить спектры ГКР 17 типов различных микрокристаллов, что привело к формированию нового практического направления – идентификации художественных пигментов в красочных слоях произведений станковой живописи. Благодаря тесному сотрудничеству с Национальным художественным музеем Республики Беларусь разработанные методики были апробированы при атрибуции 10 произведений живописи. Следует отметить, что методики являются универсальными и позволяют идентифицировать как органические, так и неорганические художественные пигменты в красочных слоях произведений живописи. Кроме этого, за счет многократного усиления интенсивности комбинационного рассеяния удалось значительно уменьшить объем отбираемой пробы (до 1 мкг), что позволяет минимизировать вмешательство в ценные объекты культурного наследия. На основе полученных результатов были определены нижние временные границы возможного создания произведений, датированы реставрационные вмешательства, а в некоторых случаях удалось различить натуральные и синтетические пигменты [8, 9].

Таким образом, успешная реализация ГКР микро- и нанокристаллов уже выходит на уровень применения для решения конкретных практических задач.

### *Литература*

- [1] J.T. Hugall et al. // Applied Physics Letters. 2009. V.95, issue14, 141111
- [2] C. Waurisch et al. // Nanoscale Research Letters. 2009. V. 5, issue2. P. 403-409
- [3] A.G. Milekhin et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2010, V. 245, 012045
- [4] A. Rumyantseva et al. // ACS Nano. 2013. V.7, issue4. P. 3420-3426.
- [5] Klyachkovskaya E.V. et al. // J. Raman Spectr. 2012. V. 43. P.741-744.
- [6] Klyachkovskaya E. et al. // Plasmonics. 2011. V. 6. P. 413-418.
- [7] Шабуня-Клячковская Е.В. и др.// Журн. прикл. спектр. 2014. Т. 81. № 3. С. 378.
- [8] Shabunya-Klyachkovskaya E. et al. // European J. Science and Theology. 2016. V. 12. P. 211-220.
- [9] E.V.Shabunya-Klyachkovskaya et al. // J. Cult. Heritage. 2017. V. 28. P. 158-163.

## Гигантское комбинационное рассеяние для спектроскопии белков

Драчев В.П.

*Сколковский Институт Науки и Технологии, ул. Нобеля 3, Москва, 143026 Россия  
University of North Texas, Department of Physics, 1155 Union Circle, Denton, TX 76203 USA*

Металлические частицы малых размеров поддерживают возбуждение локализованных плазмонов. Возникающие при этом высокие локальные поля являются основной причиной усиления оптических откликов, линейных и особенно нелинейных. Такие эффекты как гигантское комбинационное рассеяние (ГКР), усиление фотолюминесценции, усиление радиационной релаксации возбуждения, зависимость от геометрии металлических наноструктур нашли применение в сенсорах, оптоэлектронике и метаматериалах.

В докладе будут представлены несколько примеров наших экспериментов в области ГКР белков. В частности изучался вопрос сохранности конформационных состояний и способности к специфичной реакции белок-белок в присутствии металлических частиц [1]. Не менее важны для применений гибриды наночастиц с биомолекулами. Будет обсуждаться использование био-молекул для изготовления плазмонных структур (био-нано-технологии) с потенциальным применением для ранней диагностики раковых клеток по соответствующим маркерам в клеточных мембранах методами спектроскопии темного поля и ГКР [2].

Магнитные наночастицы никогда не рассматривались в качестве сколько-нибудь приемлемых кандидатов для плазмонных применений из-за низкой проводимости. Результаты наших экспериментов показали неожиданно высоко-добротный плазмонный резонанс в наночастицах кобальта. Плазмонный резонанс хорошего качества в УФ диапазоне, где многие биомолекулы имеют электронные резонансы, делает наночастицы Co привлекательным материалом для биосенсоров. Предложен механизм, основанный на представлении об однодоменных частицах с поляризацией спинов, где присутствуют два независимых канала проводимости для электронов с противоположными спинами с сильно разными константами релаксации электронов. Следовательно, в случае рассеяния электронов без переворота спина можно ожидать два независимых плазмона в одной наночастице, высокой добротности и низкой.

### *Литература*

- [1] V.P. Drachev and V.M. Shalaev, Biomolecule sensing with adaptive plasmonic nanostructure, a chapter in a "Surface Enhanced Raman Scattering - Physics and Applications" ed. by K. Kneipp, M. Moskovits, and H. Kneipp, Springer Verlag, Topics in applied physics, 2006
- [2] K. Lee, V. P. Drachev, and J. Irudayaraj, "DNA-Gold Nanoparticle Reversible Networks Grown on Cell Surface Marker Sites: Application in Diagnostics," ACS Nano, 5 (3) 2109-2117 (2011)

## Поверхностно-усиленное микро-КАРС картирование органических молекул

В.И. Фабелинский<sup>1</sup>, Д.Н. Козлов<sup>1</sup>, С.Н. Орлов<sup>1</sup>, Ю.Н. Поливанов<sup>1</sup>, И.А. Щербаков<sup>1</sup>,  
В.В. Смирнов<sup>1</sup>, К.А. Верещагин<sup>1</sup>, **Г.М. Арзуманян**<sup>2</sup>, К.З. Маматкулов<sup>2</sup>, Н.В. Дорошкевич<sup>2</sup>  
К.Н. Афанасьев<sup>3</sup>, А.Н. Лагарьков<sup>3</sup>, И.А. Рыжиков<sup>3</sup>, И.А. Будашов<sup>4</sup>, Н.Л. Нечаева<sup>4</sup>, И.Н. Курочкин<sup>5</sup>

<sup>1</sup> *Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991, Вавилова 38*

<sup>2</sup> *Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980, Жолио-Кюри, 6*

<sup>3</sup> *Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, Москва, 125412, Ижорская 13*

<sup>4</sup> *МГУ, Москва, 119991, Ленинские горы 1*

<sup>5</sup> *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Косыгина 4*

тел.: +7 (49621) 65069, факс: +7 (812) 247-1017, эл. почта: [arzuman@jinr.ru](mailto:arzuman@jinr.ru)

Экспериментальные результаты, представленные в данной работе, впервые демонстрируют возможности регистрации epi-SECARS (surface-enhanced coherent anti-Stokes Raman scattering) сигналов от молекул-маркеров тионитробензойной кислоты, TNB, и меркаптофенилбороновой кислоты, МРВА, прикрепленных к золотым наночастицам, осажденным на поверхность новых SERS-активных метаматериалов на основе наноструктурированной фасеточной поверхности диэлектрической пленки  $\text{CeO}_2$ , напыленной на Al подслое [1]. Исследования проводились с использованием недавно сконструированного лазерного сканирующего конфокального микро-КАРС спектрометра [2]. В качестве источников КАРС-накачки в работе использовалось ближнее ИК излучение пикосекундного неодимового лазера и оптического параметрического генератора.

Был выявлен диапазон уровней мощности лазерного излучения, не приводящий к разрушению исследуемых TNB(МРВА)Au-NP/ $\text{CeO}_2$ /Al образцов. На разных длинах волн проводилось картирование сигнала SECARS с поверхности пленки  $\text{CeO}_2$  с иммобилизованными золотыми наночастицами, не модифицированными молекулами-маркерами, и изучалось его пространственное распределение. Далее были получены и сравнены Раман-резонансные и нерезонансные SECARS микро-изображения с тех же SERS-структур, модифицированных молекулами-маркерами TNB(МРВА), и была сделана оценка их пространственной контрастности. Кроме того, Раман-резонансное SECARS и SERS микро-изображения, полученные с одной и той же области сканируемой SERS-активной поверхности, модифицированной молекулами-маркерами, исследовались на предмет изучения их пространственной корреляции и контрастности изображения.

Исследования показали, что сопряжение КАРС-а с вышеуказанными структурами плазмонных метаматериалов, обеспечивали высокий пространственный контраст изображений (до 400) исследуемых молекул-маркеров. Принимая во внимание относительно легкое управление свойствами и высокую стабильность исследуемой ГКР-активной структуры в условиях окружающей среды, ее можно рассматривать как перспективный биосенсор с ультравысокой мономолекулярной чувствительностью.

### Литература

[1] I. Kurochkin et al. // *Advanced Electromagnetics* 2014, Vol. 3, pp 57-60.

[2] G. Arzumanyan et al. // *JACS*, 2016, Vol. 138, pp 13457–13460.

## Размерный плазмон-поляритонный резонанс и его вклад в гигантское усиление рамановского рассеяния света

В.И. Кукушкин<sup>1,2</sup>, Я.В. Гришина<sup>1</sup>, В.В. Соловьев<sup>1</sup>, И.В. Кукушкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт вакцин и сывороток им. И.И. Мечникова, 105064 Москва, Россия. эл.почта: [grishina@issp.ac.ru](mailto:grishina@issp.ac.ru)

Эффект гигантского усиления рамановского рассеяния света возникает благодаря плазменному резонансу электронов в металлических наночастицах [1-5]. В результате этого резонанса амплитуда электромагнитного поля увеличивается на порядки, что приводит к гигантскому усилению интенсивности рамановского рассеяния с характерными коэффициентами усиления  $10^6$ - $10^7$  [2, 4, 6-8]. Обычно для преобразования электромагнитной волны в плазменную моду используют структуры с тонким слоем серебряных гранул [7, 8] на диэлектрической, например, кварцевой, подложке. Недостатком таких подложек является существенный разброс по размерам гранул серебра. В настоящей работе [9] для устранения этого недостатка исследовались

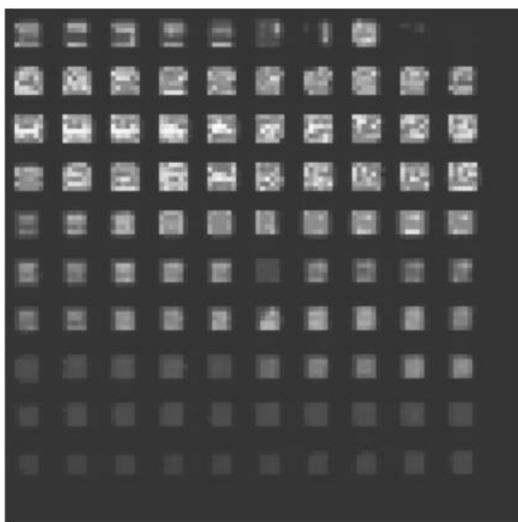


Рис. 1. Распределение интегральной интенсивности рамановского сигнала по поверхности структуры, состоящей из 100 активных областей с последовательно меняющимися геометрическими параметрами. Пространственное разрешение рамановского микроскопа 10мкм. Длина волны лазера  $\lambda = 532$ нм. Высота диэлектрических столбиков  $h = 130$ нм. Органическое вещество – 4-аминобензентиол (4-АВТ)

регулярные структуры с плавно изменяющимися геометрическими параметрами. Структуры были изготовлены в виде диэлектрических столбиков  $\text{SiO}_2$  высотой 100-200 нм с планарным размером  $a$  (и периодом  $2a$ ), меняющимся в интервале 50-1500 нм, покрытых толстым (10-80 нм) слоем металла (в качестве наиболее перспективных использовались серебро, золото и медь), что позволило избежать разбиения на гранулы. Обнаружено, что в местах с гладким металлическим покрытием, расположенных между периодически модулированными структурами, не наблюдается никакого усиления рамановского рассеяния, а происходит подавление сигналов люминесценции и неупругого рассеяния света (рис. 1). В местах, где присутствовали периодические диэлектрические структуры с толстым металлическим покрытием, наблюдается гигантское усиление рамановского рассеяния, причем коэффициент усиления зависит от геометрических параметров периодической структуры и длины волны лазерного излучения. Показано, что наблюдаемое резонансное усиление рамановского сигнала связано с преобразованием электромагнитного излучения в локализованные плазмон-поляритонные моды, и эффективность такого преобразования определяется соизмеримостью длины волны плазмон-поляритонной моды и планарным размером металлической пленки. Для различных металлических покрытий измерена зависимость коэффициента усиления рамановского рассеяния света от длины волны излучения лазера.

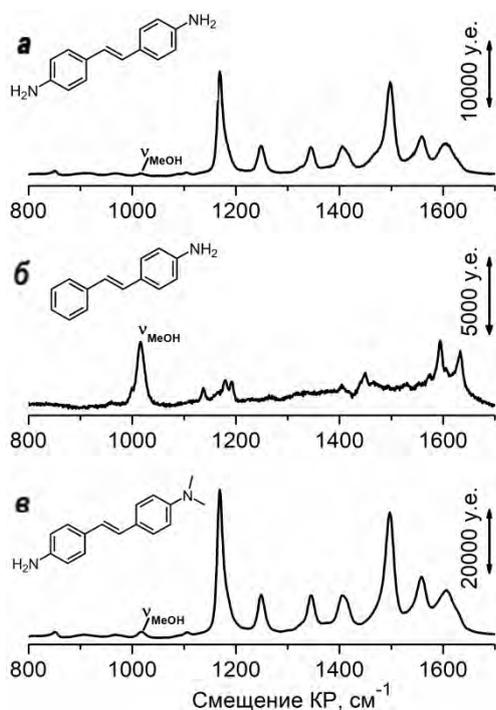
### Литература

- [1] M. Moskovits, Rev. Mod. Phys. 57, 783 (1985).
- [2] K. Kneipp et al., Phys. Rev. Lett. 78, 1667 (1997).
- [3] A.K. Sarychev and V.M. Shalaev, Electrodynamics of Metamaterials, World Scientific Publishing, Singapore (2007).
- [4] S. Nie and S.R. Emory, Science 275, 1102 (1997).
- [5] S.A. Lyon and J.M. Worlock, Phys. Rev. Lett. 51, 593 (1983).
- [6] H. Xu et al., Phys. Rev. Lett. 93, 243002 (2004).
- [7] В.И. Кукушкин и др., Письма в ЖЭТФ 98, 72 (2013).
- [8] В.И. Кукушкин и др., Письма в ЖЭТФ 98, 383 (2013).
- [9] В.И. Кукушкин и др., Письма в ЖЭТФ 105, 10 (2017).

# Резонансное Гигантское комбинационное рассеяние азостильбенов в условиях «горячих точек»

Е.В. Соловьева, А.Н. Смирнов, О.В. Одинцова, А.С. Денисова  
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, 198504, Университетский пр., 26  
тел: +7 (950) 016-5056, эл. почта: [solovyeva.elena.v@gmail.com](mailto:solovyeva.elena.v@gmail.com)

Исследование взаимодействия фотоактивных молекул с подложками, проявляющими свойства плазмонного резонанса, является важным этапом при разработке новых материалов фотоники. В настоящее время особый интерес вызывают субстраты, на поверхности которых присутствуют зоны «горячих точек» - области между близкорасположенными нанощероховатостями, в которых происходит суперпозиция локализованного электромагнитного поля. Поэтому выбор бифункциональных молекул, которые одновременно могут выступать в качестве молекулярных линкеров, является преимущественным, когда стоит задача придания новых фотофизических свойств металлическим субстратам. Настоящая работа посвящена изучению Гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) и других оптических свойств серебряных субстратов, получаемых при модификации поверхности бифункциональными азостильбенами.



Для объектов исследования выявлена существенная зависимость оптических свойств от степени заполнения поверхности молекулами адсорбата, возникающая в результате разной координации молекул к атомам серебра. По результатам анализа спектров ГКР 4,4'-диаминостильбена (ДАС) и данных электронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии нами показано, что молекулы ДАС взаимодействуют с атомами металла по обоим атомам азота только при покрытии поверхности не превышающем один монослой [1]. Такой способ адсорбции ДАС приводит к сшивке металлических наночастиц и образованию плазмонных агломератов с зонами «горячих точек». После насыщения первого монослоя механизм адсорбции ДАС меняется на координацию к поверхности через одну аминогруппу, что характеризуется изменением спектрального контура и гораздо более низкой интенсивностью ГКР. Рассчитанные коэффициенты усиления, достаточно интенсивные обертона, наблюдаемые в спектрах ГКР при монослойной адсорбции ДАС, а также спектры поглощения свидетельствуют о резонансной природе возникновения спектров ГКР в условиях «горячих точек». В этом случае

существенен вклад механизма переноса заряда в сигнал ГКР, а ДАС выступает в роли проводящего мостика между атомами серебра. Возникновение резонансного вклада только при адсорбции азостильбенов по двум атомам азота подтверждено нами на примере спектров ГКР 4-аминоостильбена. В случае, когда в молекуле присутствует одна аминогруппа, наблюдается закономерный рост интенсивности сигнала по мере увеличения содержания лиганда в растворе, без изменения контура спектров. Резонансные спектры ГКР для бифункциональных азостильбенов (а, в) и спектр ГКР 4-аминоостильбена в отсутствии резонансного вклада (б) представлены на рисунке. Спектры ГКР, полученные для 4-амино-4'-диметиламиностильбена, показали, что наличие в функциональной группе заместителей не препятствует её координации к атомам поверхности, сопровождающейся переносом заряда и возникновением резонансного ГКР. Благодаря этому перечень фотоактивных производных стильбена, перспективных для модификации свойств поверхности плазмонных субстратов, может быть значительно расширен.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-10209). Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ: «МАСВ» и «Нанотехнологии».

## Литература

[1] E.V. Solovyeva, E.V. Ubyivovk, A.S. Denisova // Coll. Surf. A. 2018. V. 528. P. 542-548.

# Применение гигантского комбинационного рассеяния света для анализа стероидных гормонов

Н.А.Ерюков<sup>1</sup>, О.П.Черкасова<sup>2,3</sup>, А.Г.Милёхин<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, 630090, пр. акад. Лаврентьева, 13

<sup>2</sup> Институт лазерной физики СО РАН, Новосибирск, 630090, пр. акад. Лаврентьева, 15Б

<sup>3</sup> Томский государственный университет, Томск, 634050, пр. Ленина, 36

<sup>4</sup> Новосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090, ул. Пирогова, 2

тел: +7 (965) 823-1192, эл. почта: [o.p.cherkasova@gmail.com](mailto:o.p.cherkasova@gmail.com)

Применение гигантского комбинационного рассеяния света (ГКРС) приводит к значительному усилению сигнала КРС большого ряда органических молекул, расположенных вблизи металлических нанокластеров [1]. Однако, ряд важнейших биологически активных молекул, например, стероидных гормонов, благодаря своему строению, не обнаруживают или имеют слабый сигнал ГКРС. Для получения значительного усиления необходимо либо получение производных с молекулами, активными в ГКРС, либо модификация поверхности металлических кластеров [2].

Стероидный гормон кортизол является основным глюкокортикоидным гормоном человека, и разработка новых методов его количественного определения имеет актуальное значение. В докладе будет обсуждаться непрямой способ регистрации сигнала ГКРС, активируемого молекулами кортизола. На первом этапе поверхность нанокристаллов серебра модифицируется ГКРС-активным веществом (4-меркаптобензойной кислотой (4-МВА) (рис. 1, линия 1). Затем происходит взаимодействие 4-МВА со специфическим антителом (рис.1, линия 2), белком, которое на последнем этапе эксперимента взаимодействует с молекулами кортизола (рис.1 линия 3). Каждый из этапов эксперимента требует подбора оптимальных условий.

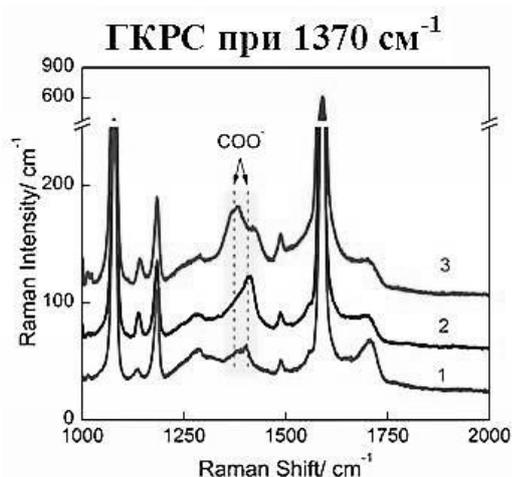


Рисунок 1. Спектры ГКРС 1- 4-МВА, 2- 4-МВА со специфическим антителом в отсутствие кортизола, 3- в присутствии кортизола.

На рисунке 1 приведены спектры ГКРС. Анализ спектров показывает, что в спектрах доминируют спектральные особенности, характерные для 4-МВА. Активация карбоксильных групп в молекуле 4-МВА, присоединение антител и кортизола приводят к изменению вклада отдельных колебаний. Присоединение кортизола приводит к увеличению интенсивности при 3175 см<sup>-1</sup>. Эта спектральная особенность не наблюдается в молекуле 4-МВА, а появляется только в спектрах при присоединении молекулы кортизола.

Таким образом, отработана методика определения кортизола в растворе с использованием моноклональных антител к кортизолу, присоединенных к молекуле меркаптобензойной кислоты, связанной с поверхностью нанокластеров серебра. Дальнейшая работа будет направлена на

установление концентрационных зависимостей для определения кортизола в биологических образцах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект 18-02-00615\_а) и Министерства образования и науки Российской Федерации. Регистрация спектров КРС проводилась на оборудовании АТИК «Высокие технологии и новые материалы» НГУ.

## Литература

- [1] S. Schlücker, W. Kiefer // Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Analytical, Biophysical and Life Science Applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [2] F. Sun et al. // Nat. Commun. 2016. V. 7. P. 13437.

## Особенности структуры расплавов и стекол боратов лития

А.А. Соболев<sup>1</sup>, В.Е. Шукшин<sup>1</sup>, В.И. Луканин<sup>1</sup>, Л.В. Моисеева<sup>1,2</sup>, А.А. Копалкин<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
119991, ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский просп., д. 31

<sup>3</sup> Национальный исследовательский университет «МЭИ»,  
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная д. 14

тел.: +7 (499) 135-03-01, эл. почта: [shukshinve@lst.gpi.ru](mailto:shukshinve@lst.gpi.ru), [vladimirlukanin@yandex.ru](mailto:vladimirlukanin@yandex.ru)

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света при высоких температурах изучены структура и некоторые закономерности поведения бор-кислородных фрагментов в расплавах и стеклах ди- ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ) и трибората лития ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ ). Для условий перегрева технологического расплава, имитирующих предростовую подготовку для последующего роста кристаллов трибората лития, установлено появление мономерных фрагментов  $\text{BO}_2$ , оказывающих влияние на ростовые возможности. Проведено сравнение со структурными фрагментами чистого оксида бора.

Выбор объекта исследования был продиктован практической задачей исследования структурных фрагментов, существующих в технологическом расплаве, используемом для выращивания монокристаллов трибората лития  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO).

В результате исследований выявлены характеристические частоты бор-кислородных фрагментов, существование которых потенциально допустимо в условиях, идентичных условиям выращивания монокристаллов LBO.

## Мультимодальная оптическая платформа для исследования конденсированных сред на базе конфокального микроскопа Confotec NR500

А.А. Гвоздев, А.М. Григоренко, В.Д. Копачевский, А.В. Кудряков, С.Н. Шашков  
ООО СОЛ инструментс, Минск, 220005, Независимости 58-10  
тел: +375 (17) 290-0717, факс: +375 (17) 290-0716, эл. почта: [sales@solinstruments.com](mailto:sales@solinstruments.com)

Данная работа посвящена описанию функциональных возможностей сканирующего конфокального микроскопа Confotec NR500 (SOL instruments).



Прибор имеет модульный дизайн, полностью автоматизирован и позволяет реализовывать в одном инструменте следующие методы световой микроскопии:

- микроскопия рэлеевского рассеяния,
- конфокальная рамановская сканирующая микроскопия,
- конфокальная флуоресцентная сканирующая микроскопия,
- CARS микроскопия,
- SRS микроскопия,
- FLIM (Fluorescence Life Time Imaging),
- спектроскопия бриллюэновского рассеяния (спектральное разрешение 1 pm).

В работе рассматриваются примеры применения Confotec NR500 для анализа разнообразных материалов.

# Tip Enhanced Raman Spectroscopy (TERS): Achieving stable single molecular detection

**A.P. Sokolov**

*University of Tennessee and Oak Ridge National Laboratory*

*1420 Circle Drive, Knoxville, TN 37996, USA*

*тел: +1 (865) 974-3852, эл. почта: [sokolov@utk.edu](mailto:sokolov@utk.edu)*

In this talk we overview our recent studies of various materials using Tip-Enhance Raman Spectroscopy (TERS) in a side-illumination geometry. This geometry, although has many disadvantages, enables measurements of non-transparent samples, or samples on non-transparent substrates (e.g. on Si). We demonstrate a power of side-illumination TERS in analysis of various carbon-based structures [1], including fullerenes, carbon nanotubes and graphene. Moreover, using TERS we were able to image defects on a single graphene sheet that accumulate mostly close to its edge.

One of the major problems in TERS is a weak stability of plasmonic structures on the tip that results in rather fast loss of enhancement during samples scanning. It is caused by mechanical and chemical degradation of the plasmonic structures, and also by high temperatures created by the enhanced optical field. Our analysis revealed that even using laser power  $\sim 0.5$  mW one can heat optically non-absorbing sample by more than 100 C [2]. Significantly higher heating is achieved for optically absorbing samples. To overcome these problems, we developed a coating based on alumina that drastically increases life-time of the TERS tips by improving their mechanical and chemical stability [3-5]. At the same time it did not affect in any significant way the enhancement properties of the tips [3], and even preserved signal blinking, indicating very high enhancement by the alumina protected tips [4]. These tips were used to analyze polymer blend of protonated and deuterated oligomers of styrene (molecular weight  $\sim 2000$ , i.e. chains of  $\sim 20$  monomers) [6]. TERS measurements of the blend revealed significant blinking of the Raman signal, changing between deuterated and protonated chains. Analysis of the data clearly revealed a single molecular level detection, suggesting that the enhancement is localized to the size comparable to the oligomer chain  $R_g$ , i.e.  $\sim 2$  nm [6].

At the end we discuss a general problems of TERS technique and future perspectives for its broad use in analysis and imaging of nanostructured materials.

## *Литература*

- [1] E. Sheremet, et al., Carbon 96, 588 (2016).
- [2] A.V. Malkovskiy, et al., J. Raman Spectr. 40, 1349 (2009).
- [3] C. A. Barrios, et al., J. Phys. Chem. C 113, 8158 (2009).
- [4] R. L. Agapov, et al., J. Phys. Chem. C 115, 8900 (2011).
- [5] R. L. Agapov, et al., J. Ram. Spectr. 44, 710 (2013).
- [6] R. L. Agapov, et al., J. Raman Spectr. 46, 447 (2015).

# Chemical reactivity and doping of graphene wrinkles by hyperspectral Raman imaging

R.D. Rodriguez<sup>1</sup>, T. Zhang<sup>2</sup>, I. Amin<sup>2</sup>, D. Parmar<sup>3</sup>, R. Jordan<sup>2</sup>, D.R.T. Zahn<sup>3</sup>, E. Sheremet<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Tomsk Polytechnic University, Lenina ave. 30, 634034, Tomsk, Russia

<sup>2</sup> Technische Universität Dresden, Mommsenstr. 4, 01062 Dresden, Germany

<sup>3</sup> Chemnitz University of Technology, 09107 Chemnitz, Germany

phone: +7 923 432 23 27, email: [raulmet@gmail.com](mailto:raulmet@gmail.com), [www.ters-team.com](http://www.ters-team.com)

Wrinkles and folds appear to be unavoidable in single-layer graphene obtained by chemical vapor deposition (CVD) [1]. Despite the ubiquity of the graphene inhomogeneity, isolating the role of wrinkles in the overall properties and chemical reactivity of CVD-grown graphene remains an open issue [2,3]. In this contribution, I present a systematic investigation on the reactivity of basal planes and wrinkles in graphene functionalized with polystyrene bromide. 4-bromostyrene is chemically bonded on the graphene layer by irradiation of the samples under UV light for 40 min. Hyperspectral Raman spectroscopy imaging is used to analyze the spatial distribution of defects and doping. The defect concentration is obtained by tracking the changes in Raman spectra, D/G, and D/D intensity ratios; while the shift in G and 2D phonon modes evidences changes in doping [4]. We show that wrinkles are most affected by the chemical reaction dominating the overall chemical reactivity of CVD graphene. Moreover, the resulting doping with same functional molecule can yield opposite electronic type on the wrinkles and the basal plane regions (n- vs. p-type). These results expand our understanding of defects and inhomogeneities in CVD graphene implying that the unavoidable presence of defects in the form of wrinkles and folds induce the formation of regions with different chemical and electronic properties. Beyond the implications in the chemistry of graphene, the heterogeneities made by line defects create space-charge pn-regions that can act as traps affecting the technological applications of this so-called “wonder nanomaterial” [5].

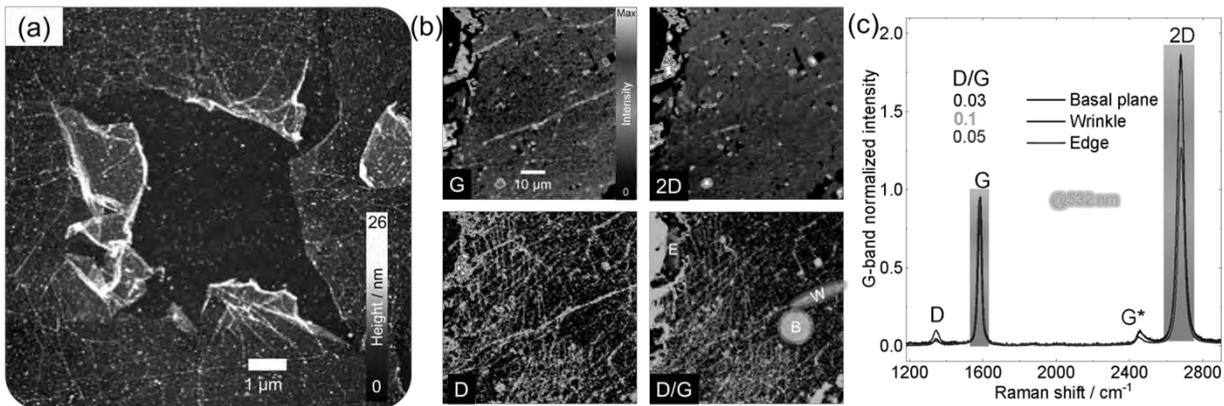


Figure 1: (a) Atomic force microscopy of a typical region of CVD graphene after a wet transfer process to a SiO<sub>2</sub>/Si substrate. (b) Hyperspectral imaging showing the maps corresponding to the characteristic Raman bands of graphene. (c) Raman spectra averaged over “B”, “E”, and “W” regions marked in (b) (→D/G).

## References

- [1] Zhu, W.; Low, T.; Perebeinos, V.; Bol, A. A.; Zhu, Y.; Yan, H.; Tersoff, J.; Avouris, P., Structure and electronic transport in graphene wrinkles. *Nano letters* 2012, 12 (7), 3431-3436.
- [2] Seifert, M.; Vargas, J. E.; Bobinger, M.; Sachsenhauser, M.; Cummings, A. W.; Roche, S.; Garrido, J. A., Role of grain boundaries in tailoring electronic properties of polycrystalline graphene by chemical functionalization. *2D Materials* 2015, 2 (2), 024008.
- [3] Terrones, H.; Lv, R.; Terrones, M.; Dresselhaus, M. S., The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons. *Reports on progress in physics. Physical Society* 2012, 75 (6), 062501.
- [4] Bruna, M.; Ott, A. K.; Ijäs, M.; Yoon, D.; Sassi, U.; Ferrari, A. C., Doping dependence of the Raman spectrum of defected graphene. *ACS nano* 2014, 8 (7), 7432-7441.
- [5] Ferrari, A. C. *et al.* Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale* 2015, 7 (11), 4598-4810.

# Расчет ГКРС на диполе, расположенном между металлической наночастицей и проводящей нанопленкой на подложке (теория TERS)

П.И. Гешев

Новосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090, ул. Пирогова 2;

Институт теплофизики СО РАН им. С.С. Кутателадзе, пр. Лаврентьева 1,

тел: +7(383)3356057, факс: +7(383)3308480, [Geshev@itp.nsc.ru](mailto:Geshev@itp.nsc.ru)

В 1977 году было показано, что КРС-эффект усиливается в миллионы раз для молекул, адсорбированных на наночастицах (НЧ) электрохимически осажденных металлов (Ag, Au, Al, Cu). Это явление назвали Гигантское Комбинационное Рассеяние Света (ГКРС, или SERS), [1]. В 1997 году было обнаружено, что в коллоидных растворах серебра и золота эффект ГКРС может достигать фантастических усилений до  $10^{14}$  раз [2,3] (Super-SERS). Супер-ГКРС объяснено сэндвич-структурой: молекула зажата между двумя НЧ и электрическое поле в узкой щели усилено плазмонами НЧ в  $10^3$  раз. В 1981 году появился Сканирующий Туннельный Микроскоп (СТМ), кончик электрода которого имеет радиус кривизны порядка 5-10 нм. Если поместить молекулу в зазор между металлической подложкой и кончиком электрода СТМ, получим сэндвич-структуру, подобную той, что обнаружена в [2,3]. Усиление КРС в этом случае достигает  $10^6$ - $10^8$  [4], то есть того же порядка, что и в SERS. Это явление было названо Tip Enhanced Raman Scattering (TERS). Возникает вопрос: *можно ли получить усиление в экспериментах с TERS такого же порядка  $10^{14}$ , как в Super-SERS?*

Для ответа на этот вопрос рассмотрим схему, изображенную на Рис.1: НЧ-диполь-МП (МП-металлическая пленка на прозрачной подложке). Радиально поляризованный пучок света (Bessel Beam, BB) освещает систему сверху (BB<sub>+</sub>) или снизу (BB<sub>-</sub>). Мы провели расчет двух относительных Коэффициентов Усиления (КУ), описывающих вклад плазмонов НЧ: 1) для интенсивности электрического поля в точке диполя ( $F^2$ ); 2) для излучения диполя в дальнюю зону ( $D$ ). Их произведение дает полный КУ для TERS:  $K_{TERS} = F^2 D$ . С помощью функции Грина выполнена редукция уравнений Гельмгольца к системе граничных интегральных уравнений [5-8] и решение рассчитано методом граничных элементов.

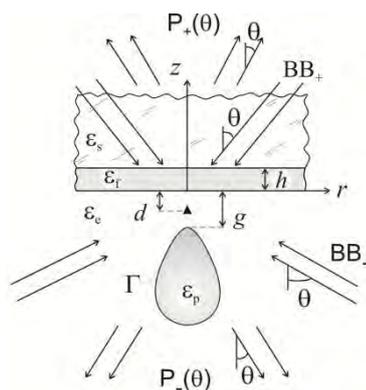


Рис.1. Осесимметричная схема рассеивателей: НЧ-диполь-МП. Заданы расстояния ( $d$ ,  $g$ ,  $h$ ) и проницаемости сред ( $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_c$ ,  $\epsilon_f$ ,  $\epsilon_p$ ). Показаны два способа освещения лучом света (BB<sub>+</sub> или BB<sub>-</sub>) и два потока излучения от диполя, направленные вверх  $P_+(\theta)$  и вниз  $P_-(\theta)$ .

**Заключение.** Металлические НЧ (оптические наноантенны) выполняют сразу несколько функций: а) прием электромагнитного сигнала, его усиление в форме резонансных плазмонных колебаний и концентрирование ближнего поля в щели, где расположен диполь; б) прием, усиление и излучение в пространство сдвинутого по частоте сигнала диполя. Рассчитаны КУ для НЧ из разных металлов (Ag, Au, Al), различных размеров и форм и различных углов освещения. Для больших серебряных НЧ, моделирующих электрод СТМ, расчеты дают максимальный КУ  $K_{TERS} = 10^{11}$ , что меньше чем в Super-SERS [2,3], но уже достаточно для измерения спектров излучения отдельных молекул.

## Литература

- [1] Jeanmaire D. L., Van Duyne R. P. // *J. Electroanal. Chem.* 1977. Vol.84. P.1-20.
- [2] Kneipp K., et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. Vol.78. P.1667-1671.
- [3] Nie S., Emory S. R. // *Science.* 1997. Vol.275, No.5303. P.1102-1106.
- [4] Steidtner J., Pettinger B. // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol.100. P.23610 1-4.
- [5] Geshev P.I., et al // *Phys. Rev. B.* 2004. Vol.70. P.075402 1-16.
- [6] Geshev P.I., Dickmann K. // *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 2006. Vol.8. S161-S173.
- [7] Geshev P.I., Fischer U.C., Fuchs H. // *Optics Express.* 2007. Vol.15, N.21, P.13796-13804.
- [8] Geshev P.I., Fischer U.C., Fuchs H. // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol.81, P.125441 1-16.

## Нано-КРС нанокристаллами CdSe на структурированной поверхности Au

А.Г. Милёхин<sup>1,2</sup>, М. Rahaman<sup>3</sup>, Т.А. Дуда<sup>1</sup>, Е.Е. Родякина<sup>1,2</sup>, А.В. Латышев<sup>1,2</sup>, D.R.T. Zahn<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников им.А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, 630090, Лаврентьева, 13

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090, Пирогова, 1

<sup>3</sup> Technische Universität Chemnitz, Chemnitz, 09126, Reichenhainer Straße 70

тел: +7 (383) 316-6054, факс: +7 (383) 333-2771, эл. почта: [milekhin@isp.nsc.ru](mailto:milekhin@isp.nsc.ru)

В работе представлены результаты по изучению плазмонного усиления КРС на оптических фонах нанокристаллов (НК) CdSe, находящихся в зазоре между металлизированным острием кантилевера атомно-силового микроскопа (АСМ) и структурированной поверхностью Au (англ. tip-enhanced Raman scattering, TERS), с нанометровым пространственным разрешением.

Плазмонные подложки Klarite представляют собой массивы инвертированных пирамид Si, покрытых золотыми нанокластерами различного размера (50-100 нм). Суб-монослойные покрытия НК CdSe (размер НК 5÷6 нм) были сформированы с помощью технологии Ленгмюра-Блоджетт. Контроль структурных параметров плазмонных и полупроводниковых наноструктур осуществлялся с помощью сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Энергия локализованного поверхностного плазмона сформированных нанокластеров Au находится в видимом спектральном диапазоне и меняется в зависимости от размеров и морфологии нанокластеров Au, что позволяет использовать их для усиления КРС полупроводниковыми наноструктурами.

Обнаружено плазмонное усиление КРС на оптических фонах НК CdSe (вблизи  $214 \text{ см}^{-1}$ ), находящихся в зазоре между острием металлизированного (Au) кантилевера АСМ и нанокластерами золота. Получены TERS изображения НК CdSe на плазмонных подложках с пространственным разрешением 5 нм. На основе сравнения АСМ и TERS изображений подтверждены расчетные данные о локальном распределении интенсивности электромагнитного поля [2]. Локальные максимумы электромагнитного поля находятся в углах инвертированных пирамид. Наличие дополнительных особенностей в спектрах нано-КРС при  $230\text{-}250 \text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о формировании нанокластеров Se вследствие фотодеградации НК CdSe.

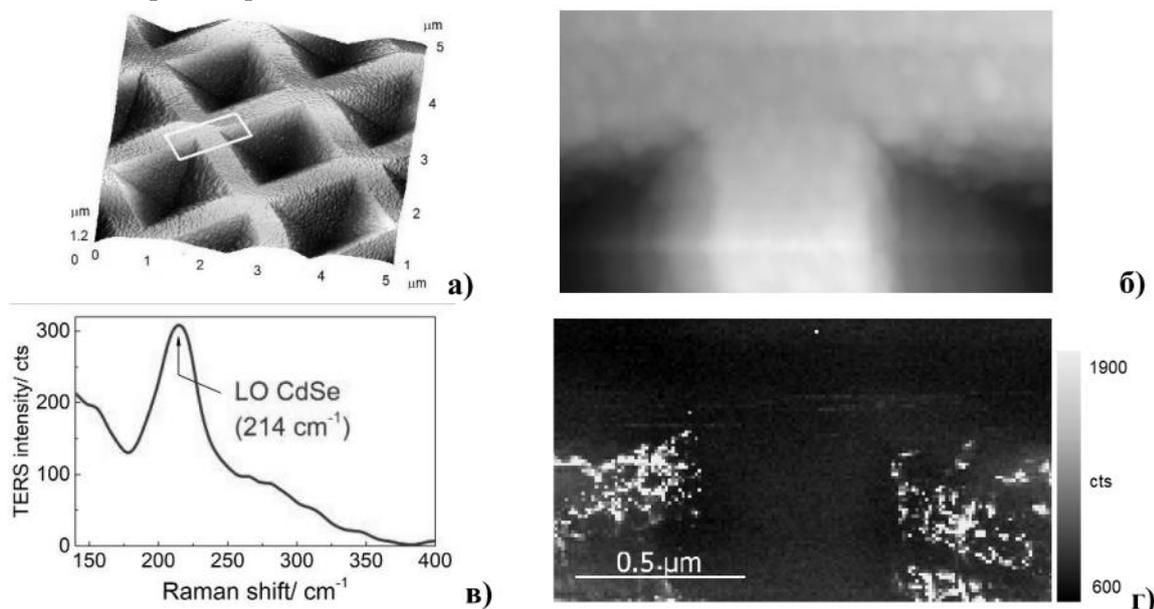


Рис.1 а)-Трехмерное АСМ изображение поверхности и б) фрагмент подложки ГКРС Klarite. в)- Типичный спектр нано-КРС. г)- Карта пространственного распределения интенсивности сигнала нано-КРС в диапазоне частот  $200\text{-}230 \text{ см}^{-1}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-02-00615).

### Литература

- [1] A.G. Milekhin et al. // *Nanoscale* (2018) in print, DOI: 10.1039/C7NR06640F
- [2] N.M. В. Perney et al. // *Optics express*, 14 (2006) 847-857

## Complex for nanoscale researches by using TERS, SNOM, BLS, SPM Techniques

Johann Jersch

*Institute of Applied Physics, University of Muenster, DE48149 Muenster, Corrensstr. 2/4, Germany*  
[jersch@uni-muenster.de](mailto:jersch@uni-muenster.de), Tel. (+49)2518333633

I will focus in on our recent developed Complex for nanoscale researches with TERS, SNOM, BLS, SPM techniques, designed in Laboratory of Nonlinear Magnetodynamic (Head Prof. Dr. S. O. Demokritov). The Complex designed on base of NTEGRA Spectra C (NTMDT) and 6-pass Tandem-Fabry-Perot-Interferometer. TERS provides access to molecular adsorption geometries, when XPM provides topographical and Kelvin potential information. For example [1], we study organic field-effect transistors (OFETs) (are essential components for the realization of recyclable integrated circuits).

SNOM and BLS techniques essential in our magnetodynamics research (spintronic, spin waves) [2].



*Fig 1. Complex for nanoscale researches with TERS, SNOM, BLS, XPM*

### **References**

- [1] Deyang Ji, Johann Jersch, and Harald Fuchs. Holey Contacts: A New Approach to Enhance Charge Injection through Low-Cost Nanopore-Structured Silver Electrodes in Bottom-Gate Bottom-Contact (BGBC) Organic Field-Effect Transistors [Adv. Electron. Mater. 2016, 1600215 \(2016\)](#)
- [2] J. Jersch, V. E. Demidov, H. Fuchs, K. Rott, P. Krzysteczko, J. Münchenberger, G. Reiss, and S. O. Demokritov. Mapping of localized spin-wave excitations by near-field Brillouin light scattering. [Appl. Phys. Lett.97, 152502 \(2010\)](#)

# Комбинационное рассеяние света в номинально чистых и легированных монокристаллах ниобата лития с низким эффектом фоторефракции, выращенных из шихты различного генезиса

Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева  
ФИЦ Кольский научный центр РАН, 184209 Апатиты, Россия,*

*E-mail: [sidorov@chemy.kolasc.net.ru](mailto:sidorov@chemy.kolasc.net.ru)*

Исследованы спектры КРС номинально чистых с разным отношением Li/Nb и легированных монокристаллов ниобата лития:  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  (0.03-8.1 мол. % ZnO),  $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$  (0.02-5.6 мол. % MgO),  $\text{LiNbO}_3\text{:Er}$  (0.26-5.8 мол. %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ),  $\text{LiNbO}_3\text{:B}$  (0.55-1.24 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Стехиометрические кристаллы получены из расплава с 58.6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  и из конгруэнтного расплава с добавлением 6 %  $\text{K}_2\text{O}$  (метод НТТССГ - High temperature top speed solution growth). Для получения легированных кристаллов использовалось прямое легирование расплава, гомогенное легирование прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , легирование методом твердофазной лигатуры. С концентрационным шагом  $\approx 1.0$  мол. % вдали от концентрационного порога и  $\approx 0.2$  мол. % в окрестности порога исследованы спектры КРС серий монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , легированных Zn и Mg. В спектре КРС сильно легированных кристаллов, при концентрациях Zn и Mg, близких к пороговому значению, впервые обнаружены «лишние» малоинтенсивные линии с частотами 209, 230, 298  $\text{cm}^{-1}$ , не соответствующие фундаментальным колебаниям кристаллической решетки. На основе литературных данных расчетов динамики решетки кристалла  $\text{LiNbO}_3$  из первых принципов (ab initio) выполнена интерпретация экспериментально наблюдаемых «лишних» с частотами 104, 119, 209, 230, 298, 694, 880  $\text{cm}^{-1}$ . Расчеты из первых принципов не позволяют однозначно утверждать, что «лишние» линии с частотами 209, 230, 298, 337, 694, 880  $\text{cm}^{-1}$  могут соответствовать псевдоскалярным фундаментальным колебаниям  $A_2$  типа симметрии, запрещенным правилами отбора для пространственной группы  $C_{3v}^6$  ( $R3c$ ). Их проявление в спектре возможно при существенном искажении легирующими катионами в области пороговых концентраций локальной структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , когда в структуре кристалла присутствуют кластеры со структурой, существенно отличающейся от структуры кристаллической матрицы, и таких кластеров сравнительно много. В кластерах возможно понижение точечной симметрии кристаллической решетки от группы  $C_{3v}$  до  $C_3$ . В результате запрещенные в спектре КРС псевдоскалярные колебания  $A_2$  переходят в полносимметричные колебания  $A(Z)$ , разрешенные правилами отбора для группы  $C_3$ . Таким образом, в спектрах КРС сильно легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  в области пороговых концентраций легирующих добавок следует ожидать не пять, а девять линий. В тоже время расчеты из первых принципов однозначно указывают на то, что экспериментально наблюдаемые в спектре нестехиометрических кристаллов малоинтенсивные «лишние» линии с частотами 104 и 119  $\text{cm}^{-1}$  не могут соответствовать запрещенным псевдоскалярным фундаментальным колебаниям  $A_2$  типа симметрии. Наиболее вероятно, что они соответствуют двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю. Установлено, что катионы Zn обнаруживают более мягкое воздействие на структуру кристалла и вызывают заметные изменения в структуре при более высоких концентрациях, чем катионы Mg. По спектрам КРС в кристалле  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  обнаружено наличие двух не наблюдавшихся ранее концентрационных порогов при  $\approx 4.02$  и  $\approx 5.38$  мол. % ZnO. Но наиболее значительное разупорядочение катионной подрешетки вдоль полярной оси и наибольшее «возмущение» кислородных октаэдров наблюдается в области основного концентрационного порога при  $\approx 6.76$  мол. % ZnO. В тоже время выше концентрационного порога  $\approx 6.76$  мол. % ZnO не обнаружено таких изменений в спектре, которые свидетельствовали бы об изменении геометрии кислородных октаэдров. Обнаружено существенное увеличение ширины линии с частотой 876  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода вдоль полярной оси в октаэдрах  $\text{VO}_6$  (ангармонично взаимодействующим с валентными колебаниями ОН- группы), которое может быть обусловлено изменением характера связи в мостике В-О-В при изменении концентрации цинка в кристалле.

## Исследование нелинейно-оптического отклика и неупругого рассеяния света на локальных неоднородностях в кристаллах ниобата бария стронция различного химического состава

А.М. Пугачев<sup>1</sup>, И.В. Зайцева<sup>1</sup>, В.К. Малиновский<sup>1</sup>, Н.В. Суровцев<sup>1</sup>, Л.И. Ивлева<sup>2</sup>, П.А. Лыков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения РАН, 630090, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Институт общей физики им. Прохорова РАН, 119991, Москва, Россия

[apg@iae.nsk.su](mailto:apg@iae.nsk.su)

В кристаллах ниобата стронция  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN  $x$ ) различного химического состава ( $x = 0.3, 0.5, 0.6, 0.75$ ) измерены спектры комбинационного рассеяния света и сигнал второй оптической гармоники (ГВГ). Кристаллы SBN  $x$  демонстрируют свойства как обычного сегнетоэлектрика ( $x = 0.3$ ), так и сегнетоэлектрика с размытым фазовым переходом ( $x = 0.6, 0.75$ ). Кристаллы выращивались в Институте общей физики им. А.М. Прохорова. Целью этого исследования является исследование локальных нецентросимметричных неоднородностей в параэлектрической фазе в сегнетоэлектрических кристаллах [1]. Температурные зависимости сигнала второй оптической гармоники с высоким спектральным разрешением (не хуже  $1 \text{ см}^{-1}$ ) измерялись при возбуждении импульсным лазерным излучением с длиной волны 1064 нм. Обнаружено, что в высокотемпературной фазе сигнал ГВГ надежно детектируется во всех исследованных образцах, что указывает на наличие локальных нецентросимметричных неоднородностей в параэлектрической фазе. При сравнении полученных экспериментальных результатов с измерениями диэлектрической проницаемости в кристаллах SBN  $x$  [2] было показано, что анализ производной по температуре сигнала второй гармоники, предложенный в [3], достоверно описывает параметры сегнетоэлектрического фазового перехода. Экспериментально показано, что во всех исследованных кристаллах SBN  $x$  как в сегнетоэлектрической, так и в параэлектрической фазах спектральная ширина сигнала ГВГ (гиперрелейного рассеяния) не превышает спектрального разрешения спектрометра ( $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ ). Это указывает на то, что времена жизни полярных локальных областей находятся в диапазоне не менее 5 пс (дополнительные вклады, сравнимые по интегральной интенсивности с сигналом ГВГ, не найдены). Обсуждается зависимость формы центрального пика в спектрах комбинационного рассеяния от стехиометрического состава кристаллов SBN. В частности, показано, что в сегнетоэлектриках с диффузным фазовым переходом ( $x = 0.6$ ) центральный пик в представлении спектральной плотности определяется набором времен релаксации. Это описание центрального пика принципиально отличается от случая обычного сегнетоэлектрика, в котором центральный пик определяется одним временем релаксации.

Исследование проводилось при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-02-00399.

### Литература

- [1] G. Burns, B.A. Scott. Solid State Comm. 13, 423 (1973).
- [2] T. Lukasiewicz, M.A. Swirkowicz, J. Dec, W. Hofman, W. Szyrski. Journal of Crystal Growth 310, 1464 (2008).
- [3] M. Pugachev, I. V. Zaytseva, V. I. Kovalevskii, V.K.Malinovsky, N.V. Surovtsev, Yu. M. Borzdov, I.P. Raevski, S.I. Raevskaya, M.A. Malitskaya. Ferroelectrics, 501, 9-14 (2016)

## Уточнение структурных параметров $\text{KCaCl}_3$ методами комбинационного рассеяния света и расчета динамики решетки

А.С. Орешонков<sup>1,2</sup>, С.Н. Гришина<sup>3</sup>, С.В. Горяйнов<sup>3</sup>, Е.М. Рогинский<sup>4,5</sup>, Р. Kodera<sup>6</sup>, F. Simko<sup>7</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск,  
660036, Академгородок, 50/38

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, 660074, Академика Киренского 28

<sup>3</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск,  
630090, Академика Коптюга, 3

<sup>4</sup> Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

<sup>5</sup> СПбГУ, Санкт-Петербург, 199034, Университетская набережная 7

<sup>6</sup> Comenius University, Bratislava, Slovakia, 842 15, Ilkovicova 6

<sup>7</sup> Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia,  
845 36, Dubravska cesta 9

тел: +7 (391) 249-4510, факс: +7 (391) 243-8923, эл. почта: [oreshonkov@iph.krasn.ru](mailto:oreshonkov@iph.krasn.ru)

Твердые хлоридные фазы описаны во включениях минералов различных эндогенных обстановок. Они представляют большой интерес, так как образуют комплексные соединения со многими металлами и позволяют реконструировать составы рудообразующих палеофлюидов. Во включениях галита из галит-магнетитовых руд найдена безводная солевая фаза хлорокальцита ( $\text{KCaCl}_3$ ).

Данные о структуре  $\text{KCaCl}_3$  впервые опубликованы в [2], однако не указано стандартное отклонение для координат, т.е. можно сказать с большой вероятностью, что их не уточняли. К настоящему времени структура не депонирована ни в одну из наиболее используемых

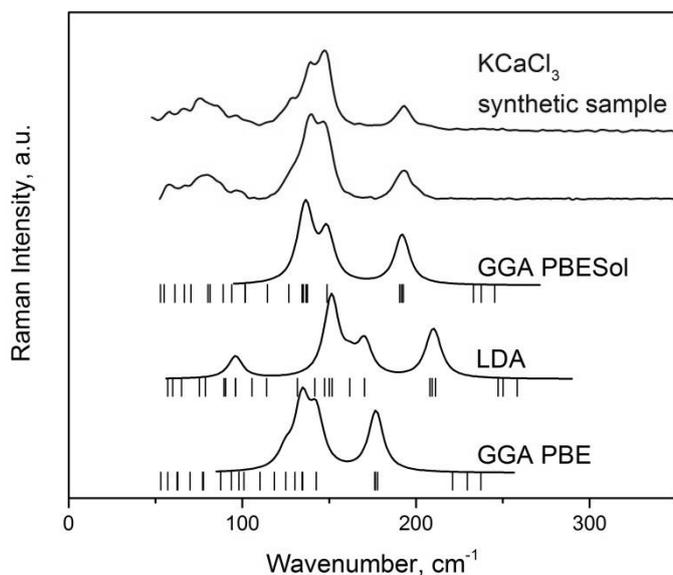


Рис. Сравнение экспериментальных спектров синтетического образца с результатами первопринципных расчетов

кристаллографических баз данных. Пространственная группа и параметры решетки, полученные от синтезированного в данной работе образца  $\text{KCaCl}_3$ , соответствуют данным представленным в [2].

Были измерены спектры комбинационного рассеяния от природных образцов хлорокальцита которые показали полное согласие со спектрами синтезированных образцов.

Исходная структура [2] была полностью оптимизирована с использованием приближений локальной плотности (LDA) и обобщенного градиента (GGA). В фонном спектре оптимизированных структур отсутствуют колебательные моды с мнимыми частотами, что говорит о стабильности структуры  $\text{KCaCl}_3$  вплоть до 0К. Рассчитанные спектры комбинационного рассеяния света для уточненных структур в приближениях LDA и GGA в сравнении со спектрами синтетического образца приведены на рисунке.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-05-09345 а.

### Литература

- [1] S.J. Clark et al. // Z. Kristallogr, 2005. V. 220. 567-570.
- [2] H.-J. Seifert et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1985. V. 520. 151-159.

## Релаксационная и фононная динамика в спектрах неупругого рассеяния света в релаксорном сегнетоэлектрике $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$

А.И. Федосеев<sup>1</sup>, Т.А. Смирнова<sup>1</sup>, С.Г. Лушников<sup>1</sup>, Ram S. Katyar<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург,  
194021, Политехническая, 26

<sup>2</sup> University of Puerto Rico, P.O. BOX 23343, San Juan PR. 00931-3343 USA  
тел: +7 (812) 515-9234, факс: +7 (812) 297-1017, эл. почта: [fedoseev@mail.ioffe.ru](mailto:fedoseev@mail.ioffe.ru)

Монокристаллы  $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  – (PNN) принадлежит к семейству сложных перовскитов с общей формулой  $\text{AB}_x\text{B}''_{1-x}\text{O}_3$ . В исследованиях диэлектрических свойств было показано, что в PNN наблюдается широкая частотно-зависимая аномалия диэлектрического отклика в окрестности  $T_c \approx 153$  К, что позволило отнести данный кристалл к группе сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом (релаксорных сегнетоэлектриков) [1]. Физические свойства данного семейства перовскитов являются предметом активных исследований (см., например, [2]), но кристаллы PNN оказались изучены существенно хуже, что связывается нами со сложностями синтеза керамики и роста монокристаллов.

В настоящей работе приводятся результаты исследований динамики решетки монокристаллов PNN с помощью рамановского рассеяния света в температурном диапазоне 586-96 К. Исследования спектров рассеяния света проводились с помощью T64000 в обратной геометрии рассеяния. В результате измерений наблюдается эволюция поляризованных спектров от хорошо известных для кубических релаксорных сегнетоэлектриков (при высоких температурах) до более сложных при низких температурах. При этом появляются новые линии в рамановском рассеянии. Анализ экспериментальных спектров с помощью теоретико-группового анализа показал, что можно предположить существование кубической фазы с пространственной группой симметрии  $T_h^3$  (Fm3) при комнатной температуре. Рамановские спектры PNN в низкотемпературной фазе описываются в рамках пространственной группы симметрии  $C_{3v}^2$  (P31m), что согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа.

Обработка спектров рассеяния позволила построить температурные зависимости интегральной интенсивности, полуширины и частоты основных мод и параметров квазиупругого рассеяния. Показано, что в температурных зависимостях наблюдаются аномалии, которые мы связываем с обсуждаемыми выше фазовыми переходами. Полученные результаты обсуждаются в рамках современных представлений физики релаксорных сегнетоэлектриков.

### Литература

- [1] В.А. Боков, И.Е. Мыльникова. //ФТТ.1960. Т.2, вып.11. С.2728-2732.
- [2] R.A. Cowley, S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, B. Roesli, and G.M. Rotaru. //Advances in Physics. 2011. V.60, №2. P.229-327.

# Комбинационное рассеяние света и предпереходные состояния ионных кристаллов в области фазовых переходов первого рода

А.Р. Алиев, М.М. Гафуров, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев  
Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН  
367003, Махачкала, ул. Ярагского, 94  
тел: +7 (928) 530-5562, факс: +7 (8722) 62-8960, эл. почта: [amilraliev@mail.ru](mailto:amilraliev@mail.ru)

Исследованиям структурных фазовых переходов (СФП) в кристаллах в последние годы уделяется большое внимание [1]. Многие из них являются СФП первого рода. Известно, что в области фазового перехода «кристалл – расплав» имеют место явления предплавления [1]. Подобные предпереходные явления могут наблюдаться и при некоторых СФП в кристаллах. Поэтому исследование предпереходных явлений при СФП в кристаллах методом комбинационного рассеяния (КР) света может способствовать установлению характера изменения механизма ионной динамики при изменении температуры и при СФП [1]. В связи с этим целью данной работы является выявление предпереходной области вблизи СФП в ионных кристаллах. В качестве объектов исследования выбраны перхлораты щелочных металлов [1].

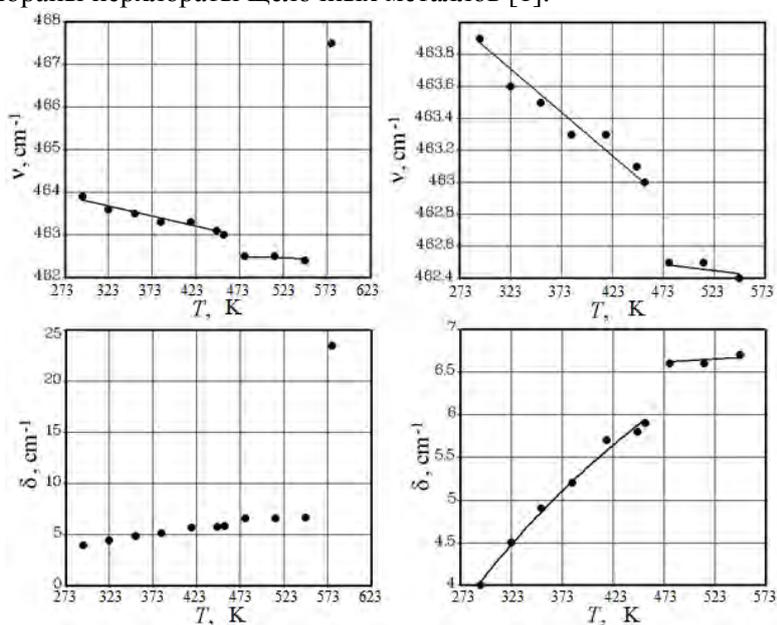


Рис. 1. Температурная зависимость частоты  $\nu(T)$  и ширины  $\delta(T)$  спектрального контура  $\nu_2(E)$  аниона  $\text{ClO}_4^-$  в кристаллическом перхлорате калия.

увеличением температуры происходит линейное убывание положения максимума и экспоненциальный рост ширины. От 475 К до 560 К не происходит изменения ширины, при СФП происходит излом температурных зависимостей ширины и частоты, после СФП резко возрастает частота и ширина. При исследовании  $\nu_4(F_2)$  мы наблюдаем особенности изменения спектральных параметров с температурой. В фазе II проявляются все три линии  $\nu_4(F_2)$  активных в КР ( $627 - 640 \text{ см}^{-1}$ ). Основная частота  $\nu_4(F_2)$  ( $627 \text{ см}^{-1}$ ) с ростом температуры линейно возрастает, в области СФП происходит излом и после СФП частота линейно уменьшается. Остальные линии  $\nu_4(F_2)$  с ростом температуры линейно убывают и после 470 К оба пика исчезают.

Установлено, что СФП в ионных солях растянут по температуре. Величина температурного интервала предпереходной области тем больше, чем выше симметрия иона. В этой области происходит насыщение поворотной подвижности и имеют место трансляционные перескоки ионов. Интенсификация трансляционных перескоков с ростом температуры приводит к СФП.

## Литература

[1] А.Р. Алиев и др. // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. № 7.

При 573 К в  $\text{KClO}_4$  происходит СФП II – I. Спектры КР снимали в области колебаний  $\nu_1(A)$ ,  $\nu_2(E)$ ,  $\nu_4(F_2)$  аниона  $\text{ClO}_4^-$  в интервале 293 – 683 К. Для  $\nu_1(A)$  при  $T < 500$  К температурная зависимость  $\delta_R$  имеет экспоненциальный характер, а затем приобретает более плавный наклон, частота на этом интервале линейно уменьшается. В области СФП наблюдается излом температурных зависимостей частоты и ширины. При исследовании  $\nu_2(E)$  мы не наблюдали снятия вырождения, что может быть связано с тем, что ряд полос, обусловленных внутренними и внешними колебаниями кристаллической решетки, перекрываются (рис. 1). Также как и для  $\nu_1(A)$  с

## **Волоконные спектрометры и системы Ocean Optics в рамановских исследованиях**

**А. Маслоков**

*Группа компаний «Научное оборудование», Новосибирск*

Линейка продуктов Ocean Optics Raman включает высокопроизводительные модульные системы комбинационного рассеяния, комплексные установки (спектрометр, лазер и аксессуары) и миниатюрные решения OEM Raman. Спектрометры Ocean Optics используются для измерений комбинационного рассеяния в исследовательских лабораториях и промышленных установках по всему миру и отлично подходят для карманных и образовательных приложений.

Хотя системы Raman «под ключ» могут быть удобными и мощными, они часто оптимизированы для конкретного приложения или типа образца. Модульные системы комбинационного рассеяния являются менее узконаправленными, позволяя пользователю настраивать систему для уникального приложения или длины волны возбуждения. Компоненты системы могут быть оптимизированы по мере развития потребностей, а также могут использоваться в других приложениях, повышая общее удобство и гибкость.

Мы рассмотрим факторы, которые следует учитывать при выборе каждого компонента модульной системы спектроскопии комбинационного рассеяния. Благодаря использованию нескольких спектрометров, лазерных, зондовых и программных опций, Ocean Optics предлагает решения в соответствии с самыми разнообразными потребностями.

## Влияние ближайшего окружения наноструктур на их оптические свойства

Н.Н. Мельник

Физический институт им. П.Н. Лебедева, Москва, 119991, Ленинский проспект, 53, ФИАН

тел: +7 (499) 132-6655, эл. почта: [melnik@sci.lebedev.ru](mailto:melnik@sci.lebedev.ru)

Приведены результаты экспериментальных исследований оптических свойств полупроводниковых систем - нанобъект (квантовые ямы, наночастицы и др.) и его ближайшее окружение. Исследования показали, что при уменьшении размера частицы до наноразмеров становится существенным следующий процесс при фотовозбуждении: свет поглощается нанобъектом, далее возбуждение передается в ближайшее окружение наночастицы где может происходить рекомбинация с излучением фотона. Оказалось, что такой процесс наблюдается во многих материалах содержащих нанобъекты. Так, например, в пористых полупроводниках фотолюминесценция хорошо описывается аналогичным механизмом.

Исследование квантовых точек, ям, нанопроволок на основе полярных полупроводников показало, что свет поглощается наноразмерным объектом (квантовой ямой, проволокой или точкой) и, наряду с собственным излучением, происходит излучение из барьера, в котором создан наноразмерный объект. Т.е. происходит рекомбинация с участием продольных оптических фононов материала барьера. Обнаружен эффект обмена возбужденных состояний в «композиционных» нанопроволоках на основе ZnTe/ZnSe и ZnTe/ZnO (центральная часть которых состояла из одного вещества, а её оболочка состояла из другого вещества) между центральной частью нанопроволоки и окружающим ее материалом [1].

Исследования углеродных структур синтезированных различными способами показали, что существуют углеродные наночастицы, обладающие фотолюминесценцией в видимой области. В них так же поглощение света осуществляется узкозонным «графитоподобным» ядром, а излучение – поверхностной областью наночастицы, представляющей собой широкозонную «алмазоподобную» оболочку [2].

Были исследованы люминесцентные спектры наноалмазного порошка до и после нанесения биологических молекул (лизоцим и гемоглобин) при различных температурах. Оказалось, что, при температурах вплоть до азотных, изменение спектра люминесценции зависит от вида молекулы и мало зависит от температуры. Из полученных результатов можно сделать вывод, что обнаруженный эффект изменения спектра фотолюминесценции наноалмазов, при пассивации их молекулами белка, в основном определяется взаимодействием «графитоподобных» кластеров на поверхности наноалмаза и адсорбированными молекулами путем передачи энергии от кластеров к молекулам и наноалмазам [3].

Данный подход позволил создать методику синтеза планарных углеродных структур с наперед заданными свойствами углеродных слоев [4].

Работа поддержана грантом РФФИ №17-72-20030.

### Литература

- [1] В.С. Виноградов и др. // ФТТ, 2012, Т.54, вып.10, С. 1956-1962.
- [2] В. А.Караванский, Н. Н. Мельник, Т. Н. Заварицкая, // Письма в ЖЭТФ, 2001, Т.74, вып. 3, С. 204-208.
- [3] E. Perevedentseva et al. // J. Appl. Phys., 2011, 109, p. 034704-1 - 034704-6.
- [4] Т.Н. Заварицкая и др. // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 103. В. 5. С. 385-388.

## Эффект пространственного ограничения фононов в спектрах КРС наночастиц

Ю.А. Кузнецова, А.Ф. Зацепин, Р. Парулин, М. Кубиси

Физико-технологический институт Уральского федерального университета,

Екатеринбург, 620002, Мира, 19

тел: +7 (952) 13-75-181, эл. почта: [iu.a.kuznetsova@urfu.ru](mailto:iu.a.kuznetsova@urfu.ru)

В идеальных объемных кристаллах в комбинационном рассеянии света могут участвовать только фононы с волновым вектором  $q=0$  (центр зоны Бриллюэна). Для наноструктур правило отбора по квазиимпульсу нарушается вследствие эффекта размерного ограничения фононов («конфайнмента») [1]. В случае сферической наночастицы диаметром  $d$  волновой вектор фононов ограничен значением  $\pi/d$ , что соответствует диапазону частот  $\Delta\omega$  (Рис. 1, *a*). При отрицательном наклоне дисперсионной кривой рамановская полоса испытывает ассиметричное уширение в сторону меньших частот ввиду дополнительного вклада от фононов с ненулевым волновым вектором (Рис. 1, *b*). Спектральная линия КРС, образованная суперпозицией гармоник, может быть описана выражением [2]:

$$I(\omega) = \int \frac{|C(q)|^2 d^3 q}{[\omega - \omega(q)]^2 + [\Gamma_0/2]^2}, \quad (1)$$

где  $|C(q)|^2 = \exp(-q^2 d^2/4)$  - весовой множитель, учитывающий вклад фононов, находящихся вне центра зоны Бриллюэна,  $\omega(q)$  - дисперсионная зависимость фонона,  $\Gamma_0$  - ширина линии КРС для объемного материала.

Эффект пространственного ограничения фононов может быть использован для оценки размеров наночастиц по величине уширения спектральной линии КРС. Авторами разработана оригинальная программа в среде LabView, предназначенная для моделирования спектров КРС наночастиц и позволяющая оценить их размеры по известным экспериментальным данным. Тестирование программы успешно выполнено для наночастиц  $Gd_2O_3$  (Рис. 1, *b*),  $SiO_2$ ,  $GeO_2$  и  $ZnO$ .

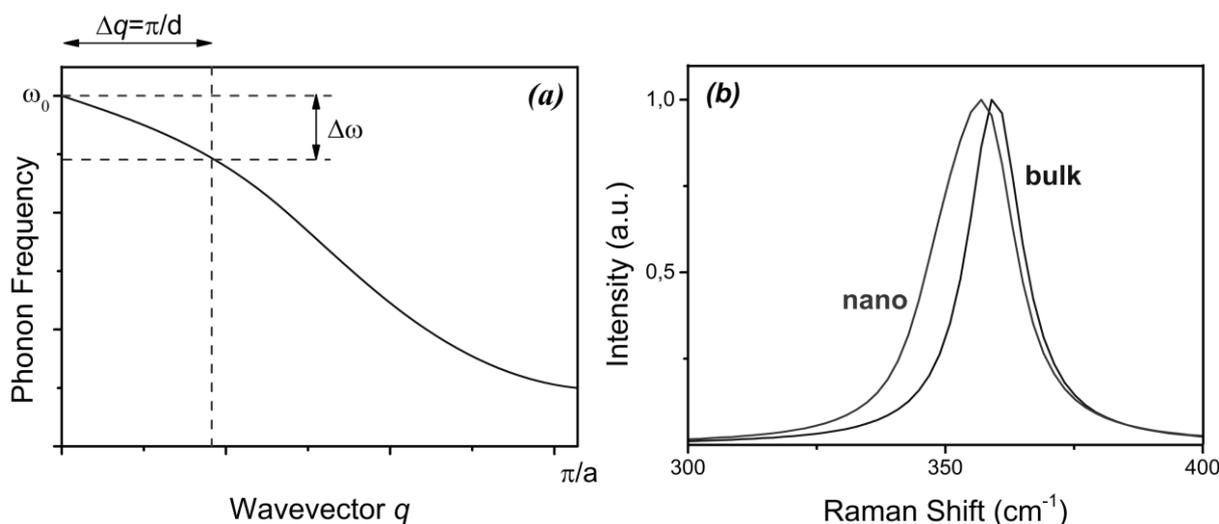


Рис.1 – (а) Пространственное ограничение оптического фонона в сферической наночастице с диаметром  $d$ .  $\Delta q$  и  $\Delta\omega$  – области значений волновых векторов и частот фононов, участвующих в КРС; (б) Спектры КРС объемного и наноразмерного (15 нм) оксида гадолиния.

### Литература

- [1] A.A. Arora et al. Raman spectroscopy of optical phonon confinement in nanostructured materials. Journal of Raman Spectroscopy, 2007. p. 604.
- [2] S. Osswald et al. Phonon confinement effects in the Raman spectrum of nanodiamond. Physical Review B, 2009.

## Лазерная спектроскопия взаимодействий наноалмазов и поверхностно-активных веществ в воде

С.А. Буриков<sup>1,2</sup>, А.М. Вervalд<sup>1,2</sup>, Т.В. Лаптинская<sup>1</sup>, Т.А. Доленко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет,

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцина,  
119991, ГСП-1, г. Москва, ул. Ленинские горы, д.1, стр.2,  
тел: +7 (951) 994 64 01, эл. почта: [sergey.burikov@gmail.com](mailto:sergey.burikov@gmail.com)

В работе представлены результаты исследования взаимодействий детонационных наноалмазов (ДНА) с ионным поверхностно-активным веществом (ПАВ) в воде. Актуальность исследования связана с тем, что наноалмазы, благодаря их стабильной люминесценции, химически активной поверхности и биосовместимости, являются одними из наиболее перспективных наночастиц для использования в качестве люминесцентных биомаркеров и носителей лекарств [1,2]. Важным свойством, во многом определяющим применимость наночастиц в биомедицине, является их диспергируемость в воде. Одним из наиболее распространённых способов улучшения диспергируемости НА является добавление в суспензию ПАВ [3]. Поэтому исследования взаимодействия ДНА и ПАВ и влияния этих взаимодействий на окружение позволит расширить понимание процессов, важных при использовании ДНА в биомедицине.

В данной работе с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) исследовались водные суспензии, содержащие ДНА с разной функционализацией поверхности - гидрофильный карбоксилированный ДНА-СООН и гидрофобный гидрогенизированный ДНА-Н - и ПАВ октаноат натрия ( $\text{NaC}_8$ ). На Рис.1 представлены некоторые из полученных спектров. Было установлено, что определяющую роль в формировании свойств суспензий играют водородные связи между молекулами воды, поверхностными группами наноалмазов и молекулами ПАВ. В качестве характеристики изменения силы водородных связей в суспензиях при изменении концентрации ПАВ использовался параметр  $\chi_{21}$ , равный отношению интенсивностей высоко- и низкочастотной частей спектра валентной полосы КР молекулярных ОН-групп (врезка на Рис. 1). Обнаружено ослабление водородных связей в водной суспензии ДНА, которое существенно зависит от гидрофобности и гидрофильности поверхности наночастиц.

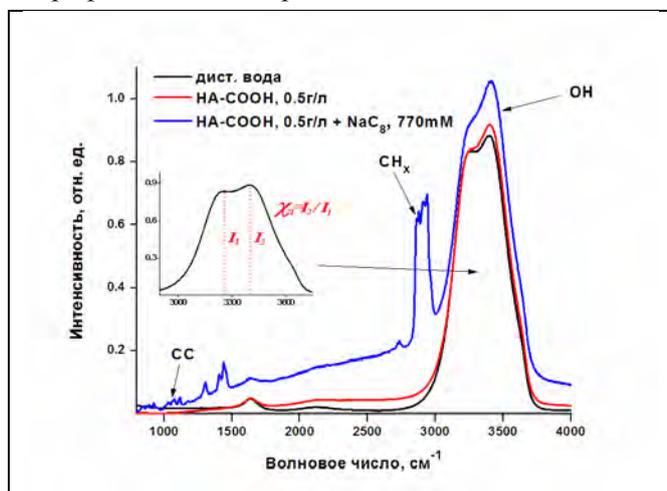


Рис. 1 Спектры КР дистиллированной воды, водной суспензии ДНА-СООН и водной суспензии ДНА-СООН с добавлением  $\text{NaC}_8$ .

Анализ зависимостей интегральной интенсивности полос КР симметричных валентных колебаний  $\text{CH}$  в  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -группах от концентрации  $\text{NaC}_8$  позволил сделать выводы об изменении упорядоченности структур, формируемых углеводородными радикалами в образцах. На основе изучения поведения полос  $\text{CC}$ -колебаний (в районе  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) в результате взаимодействий ДНА и ПАВ в воде были получены соотношения между числом молекул  $\text{NaC}_8$  в состояниях с гош- и транс-конформациями. Установлено, что наличие гидрофобных ДНА в суспензии увеличивает количество углеводородных радикалов ПАВ в «гош»-конформации. Во всех полученных концентрационных зависимостях обнаружены особенности в районе критической концентрации мицеллообразования

ПАВ.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда № 17-12-01481.

### Литература:

- [1] K. Turcheniuk, V.N. Mochalin.//Nanotechnology. 2017.V.28 (25), pp. 1–28.
- [2] J.M. Rosenholmet.al.//J. of Nanoscience and Nanotechnology.2015, V.15, pp.959-971.
- [3] 3. С. С. Li, С. L. Huang.// Colloids and Surfaces A.2010.V. 353 (1), pp. 52–56.

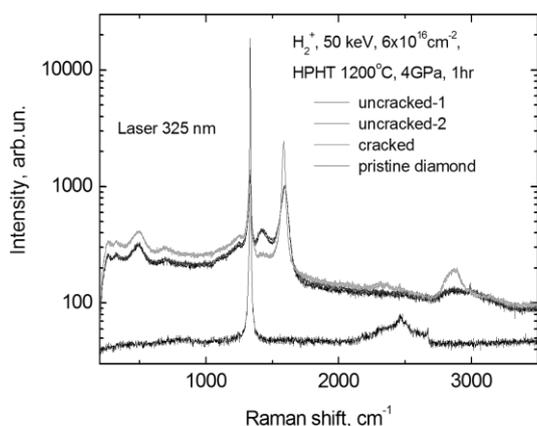
# КРС слоёв алмаза, имплантированных водородом и отожженных при больших давлении и температуре

В.П. Попов<sup>1</sup>, А.В. Антонов<sup>1</sup>, В.А. Володин<sup>1</sup>, И.Н. Куприянов<sup>2</sup>, Ю.Н. Пальянов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, 630090, пр. ак. Лаврентьева 13, Новосибирск, Россия, эл. почта: [popov@isp.nsc.ru](mailto:popov@isp.nsc.ru)

<sup>2</sup> Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, пр. ак. Коптюга 3, Новосибирск, Россия

Способы формирования гетероструктур со скрытым жертвенным слоем графита внутри алмаза, сформированным с помощью ионной имплантации и термического отжига, были разработаны для получения микронных мембран методом lift-off [1-3]. Жертвенный слой затем удалялся в процессах гальванического или химического травления, оставляя нетронутым верхний слой монокристаллического алмаза толщиной ~1 мкм. Тонкий слой монокристаллического алмаза необходим для создания полостей, мембран и структур фотонных кристаллов [1], магнитных и спиновых устройств для квантовой информационных процессов [2] и микроэлектромеханических систем (МЭМС) [3]. Основным недостатком такого метода обусловлен высокой концентрацией остаточных дефектов, особенно заметных, когда толщина слоя алмаза уменьшается до ~100 нм.



Эти дефекты оказывают отрицательное влияние на электрические и оптические свойства мембранных структур и ограничивают их потенциальное применение в оптоэлектронике и спинтронике. Концентрацию дефектов в отсеченном слое можно снизить, уменьшая массу и энергию имплантируемых ионов. Ляо и др. использовали ионы C<sup>+</sup> с энергией несколько кэВ с последующим наращиванием эпитаксиального слоя алмаза методом MPCVD с СВЧ плазмой на ранее имплантированных слоях [3].

Целью работы являлось изучение возможности формирования наноразмерных гетероструктур алмаз-графит-алмаз и алмазных мембран с низкой остаточной концентрацией дефектов в слоях алмаза

методом водородного переноса (H-lift-off) с использованием имплантации лёгких ионов H<sup>+</sup> с энергией в десятки кэВ, которые могут быть полезными для спин- и электронно-оптических устройств квантовых компьютеров, работающих при комнатной температуре.

Во избежание формирования блистеров на поверхности и внутри пластин HPHT синтетических алмазов типа Ib (NG-), IIa (NF-) и IIb (B-серия) с концентрацией азота или бора только в узлах решетки 100-150, 0.1-0.5 и 5-15 ppm, соответственно, после имплантации ионов H<sub>2</sub><sup>+</sup> со средней энергией (50 кэВ) и высоких флюенсов  $\Phi = (6\div 13) \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  применялись высокотемпературные (HT) отжижки (1200÷1600°C) в условиях высокого (HP, 4-8 ГПа) давления в сравнении с контрольными отжигами в вакууме (VP, 10<sup>-3</sup> Pa). Исследования структуры образцов проводилось с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) и комбинационного рассеяния света (КРС) при длинах волн лазерного возбуждения 325, 514, 532 и 785 нм.

На рисунке приведены спектры КРС после HPHT отжига, свидетельствующие о сохранении структуры алмаза (1332 см<sup>-1</sup>), формировании внутри него слоя графита (1585 см<sup>-1</sup>), однородного вдоль поверхности (спектры из разных точек uncracked-1 и uncracked-2 совпадают), а также углеводородов в форме ароматических соединений (1425 см<sup>-1</sup>), доля которых падает после расслоения графита на ~10 нм у края образца (спектр cracked), но при этом растёт доля алифатических форм C<sub>n</sub>H<sub>(2N+2)</sub> с характерной полосой (2855 см<sup>-1</sup>) [4]. На основании данных КРС сделаны выводы о механизмах скалывания и формирования наблюдаемых фаз углерода в скрытых слоях графита толщиной ~40-50 нм.

## Литература

- [1] C. F. Wang, et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V.91, P.201112-1 – 201112-3.
- [2] J. R. Maze et al. // Nature. 2008. V.455, P.644-647.
- [3] M. Liao, et al. // Adv. Mater. 2010. V.22, P.5393-5397.
- [4] X. Zhang et al. // Carbon. 2017. V.121, P.309-321.

# Комбинационное рассеяние света в плёнках нанокристаллического алмаза, легированных бором: проявление интерференции Фано

В.А. Володин<sup>1,2</sup>, V. Mortet<sup>3</sup>, A. Taylor<sup>3</sup>, Z. Remes<sup>3</sup>, Т.Н. Stuchliková<sup>3</sup>, J. Stuchlik<sup>3</sup>

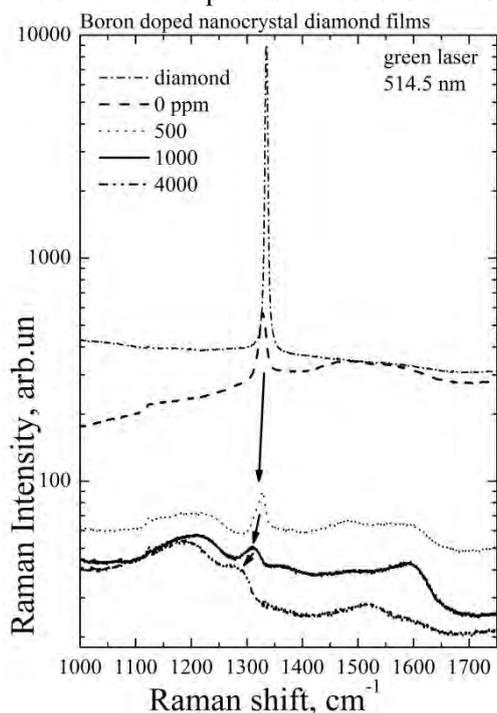
<sup>1</sup> Институт Физики Полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, 630090, пр. ак. Лаврентьева 13, Новосибирск, Россия, эл. почта: [volodin@isp.nsc.ru](mailto:volodin@isp.nsc.ru)

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Institute of Physics ASCR, v. v. i., Cukrovarnická 10/112, 162 00 Praha 6, Czech Republic

Плёнки нанокристаллического алмаза легированного бором, выращенные методом плазмохимического осаждения были исследованы с применением спектроскопии комбинационного рассеяния света. В спектрах проявлялись как эффект локализации оптических фононов в нанокристаллических зёрнах, так и интерференция Фано, обусловленная вкладом в комбинационное рассеяние дырочных переходов в сильно легированном алмазе р-типа.

Плёнки алмаза р-типа привлекают интерес исследователей по многим причинам. Начиная с некоторой пороговой концентрации бора, они являются низкотемпературными сверхпроводниками [1]. Так как алмаз является широкозонным полупроводником, они перспективны для применения в устройствах микроэлектроники, работающих при высоких температурах. В последнее время, в связи с прогрессом методов плазмохимического осаждения (ПХО), они перспективны в качестве прозрачных электродов для солнечных элементов. Известно, что в полупроводниках р-типа, в которых имеются зоны лёгких и тяжёлых дырок, начиная с некоторого уровня легирования в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) проявляются электронные переходы между данными зонами. Эти квази-непрерывные переходы взаимодействуют (интерferируют) с дискретными переходами на оптических фононах, этот эффект известен как интерференция Фано. Ранее она наблюдалась для алмаза [2], данная работа это попытка исследовать интерференцию Фано в плёнках нанокристаллического алмаза.



Набор плёнок был выращен методом ПХО, содержание бора в газовой смеси менялось от 0 до 8000 ppm. Удельная проводимость менялась от 0.066 до 418 (Ом·см)<sup>-1</sup> для нелегированной плёнки и плёнки с максимальным содержанием бора. Для возбуждения КРС применялись различные лазеры с длинами волн от 325 до 660 нм.

На рисунке приведены спектры КРС от монокристаллического алмаза и от нанокристаллических плёнок. В нелегированной плёнке наблюдается сдвиг и уширение пика, это обусловлено локализацией оптических фононов в нанокристаллических зёрнах. Эти эффекты хорошо описываются в рамках phonon confinement model (PCM) [3]. Видно, что легирование ведёт к дальнейшему сдвигу, уширению и асимметрии пика. Известно, что форму пика КРС в случае интерференции Фано можно описать с помощью контура Фано:

$$I(\omega) = \frac{\left( q + \frac{(\omega - \Omega - \delta\Omega)}{\Gamma} \right)^2}{1 + \left( \frac{(\omega - \Omega - \delta\Omega)}{\Gamma} \right)^2}$$

Здесь параметр  $q$  зависит от интенсивности КРС на электронных переходах, а добавка  $\delta\Omega$  определяется из PCM. Таким образом, можно разделить эффекты легирования и локализации.

Работа выполнена по программе исследований ИФП СО РАН № 0306-2016-0015, а также поддержана проектами CFS 17-05259S, LTC17029 INTER-COST Action MP1406 and the J.E. Purkyně fellowship awarded to V.Mortet by CAS, Czech Republic.

## Литература

- [1] W. Gajewski et. al. // Phys. Rev. B. 2009, v.79, p.045206.
- [2] D. Kumar et. al. // Appl. Phys. Lett. 2017, v.110, p.191602.
- [3] V.Pailard, et. al. // J. App. Phys. 1999, v.86, p.1921.

# Исследование кинетики высвобождения биоактивных веществ из биорезорбируемых полимерных структур с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния

С.А. Минаева, Е.Н. Антонов, В.К. Попов

ИФТ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Троицк, Москва,

108840, Пионерская, 2

эл. почта: [minaeva.svetlana@gmail.com](mailto:minaeva.svetlana@gmail.com)

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) проведен анализ пространственного распределения различных биоактивных компонентов, инкапсулированных в полимерные структуры на основе алифатических полиэфиров с помощью сверхкритического диоксида углерода, а также исследована кинетика их высвобождения из полилактидных и полилактогликолидных микрочастиц и матриксов в буферные растворы.

## Введение

Трёхмерные полимерные биорезорбируемые матриксы и частицы с инкапсулированными в них биоактивными веществами (БАВ) широко применяются сегодня для решения различных задач тканевой инженерии и создания лекарственных форм пролонгированного действия. Для эффективного использования этих изделий на практике необходимо обладать максимально полной информацией о пространственном распределении БАВ по объему таких полимерных структур и кинетике их высвобождения из последних в различные водосодержащие среды. В настоящей работе представлены результаты использования спектроскопии КР для решения этих задач.

## Материалы и методы

Полимерные матриксы изготавливались методом сверхкритической флюидной пластификации и вспенивания алифатических полиэфиров с одновременной инкапсуляцией в них БАВ [1], а микрочастицы - методом PGSS (particles from gas-saturated solutions) [2]. В качестве БАВ использовались гентамицин (антибиотик широкого спектра действия), ацизол (антидот угарного газа) и др. В работе использовался спектрометр КР Nicolet Omega XR с длинами волн излучения возбуждающих лазеров 532 и 785 нм. Пространственное распределение БАВ в микрочастицах и матриксах изучалось с помощью микро-КР картирования, а исследование кинетики высвобождения биоактивных веществ проводилось с помощью обычной спектроскопии КР. Исследуемые матриксы и мелкодисперсные порошки полиэфирных частиц помещались в стеклянные емкости с буферным раствором. После выбора аналитических полос и проведения калибровочных измерений, через определенные промежутки времени (от нескольких часов до нескольких суток) осуществлялась регистрация и анализ спектров КР растворов с образцами.

## Результаты

Разработаны методики спектроскопии КР для исследования пространственного распределения и кинетики высвобождения биоактивных веществ из биорезорбируемых полимерных структур. Проведен анализ кинетики высвобождения различных БАВ, в том числе гентамицина и ацизола из полиэфирных матриксов и микрочастиц. Определены зависимости концентраций исследуемого вещества, высвободившегося из полимерного матрикса (или микрочастиц), от времени его нахождения в растворе в диапазоне от нескольких часов до нескольких недель. Основными преимуществами разработанных методик является универсальность их применимости для исследования структур различных биоактивных полимерных композитов и их поведения в водосодержащих средах *in situ* без разрушения анализируемых образцов, а также отсутствие необходимости использования сложных процедур пробоподготовки.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/ЧЗ363/26) в части «исследования кинетики высвобождения биоактивных веществ из микрочастиц и матриксов» и РФФИ (грант №16-29-07356) в части «формирования биоактивных матриксов и микрочастиц».

## Литература

- [1] В.К. Попов и др. // Перспективные материалы. 2004. Номер 4. С. 49-57
- [2] E. Reverchon at all. // Supercritical Fluids. 2009. V. 47. Issue 3. P. 484-492

# Application of ultraviolet Raman spectroscopy for studies of ferroelectric thin films and nanostructures

D.A. Tenne

Department of Physics, Boise State University,  
1910 University Dr., Boise, ID 83725-1570, USA

phone: +1 (208) 426-1633, fax: +1 (208/) 426-4330, email: [dmitritenne@boisestate.edu](mailto:dmitritenne@boisestate.edu)

Nanoscale ferroelectrics possess essentially new properties compared to bulk materials and provide an opportunity to manipulate and enhance the ferroelectric properties. Vibrational (Raman and infrared) spectroscopies can provide valuable information for understanding the behavior of nanoscale ferroelectrics, as the dynamics of crystal lattice vibrations is related to the fundamental ferroelectric properties: the reversible spontaneous polarization in the ferroelectric phase, the large dielectric constant in the paraelectric phase, and ferroelectric phase transitions. However, conventional vibrational spectroscopies operating in visible and infrared range often fail to measure the phonon spectra of nanoscale ferroelectric thin films and heterostructures because of extremely weak signals and the overwhelming substrate contribution. In this talk, application of ultraviolet (UV) Raman spectroscopy for studies of lattice dynamics and ferroelectric phase transitions in nanoscale ferroelectrics will be presented. UV Raman spectroscopy has been demonstrated to be an effective technique for characterization of nanoscale materials, in particular, wide-bandgap semiconductors and dielectrics. The advantages of ultraviolet excitation for Raman measurements of ferroelectric thin films and heterostructures, such as reduced penetration depth (Fig. 1) and enhanced scattering intensity, will be discussed. Recent results of application of ultraviolet Raman spectroscopy for studies of the lattice dynamics and phase transitions in nanoscale ferroelectric structures, such as superlattices based on BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> and CaTiO<sub>3</sub>, as well as thin films of BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, BiFeO<sub>3</sub> and LuFeO<sub>3</sub> will be presented.

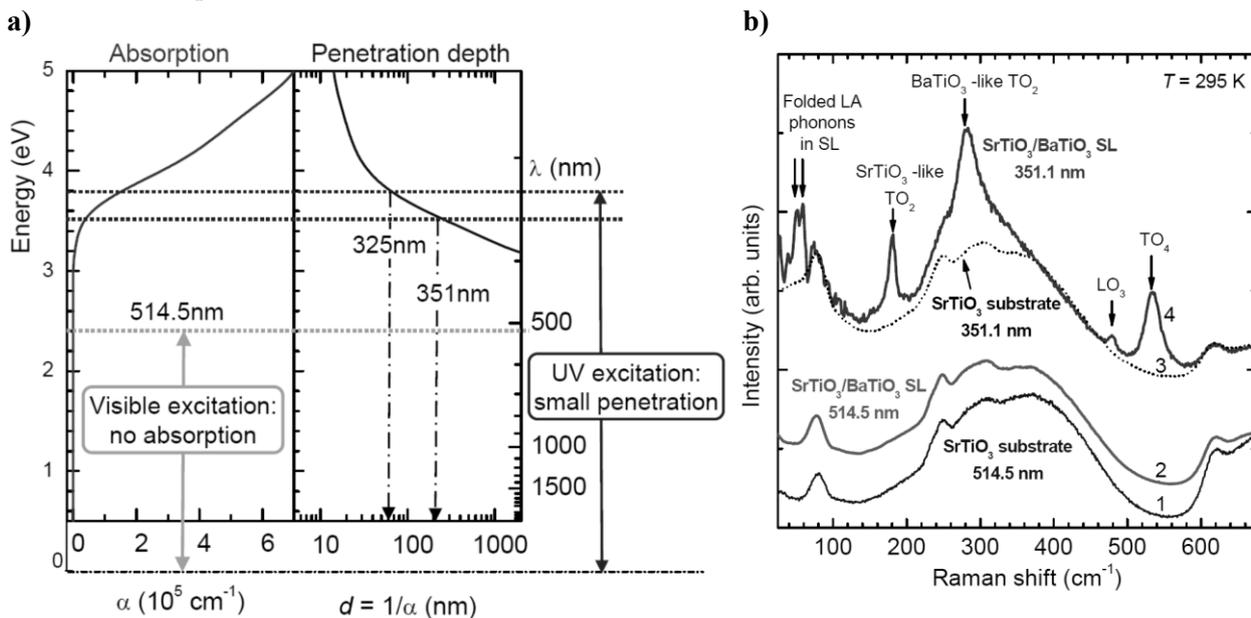


Figure 1. a) Schematic of the absorption coefficient  $\alpha$  and penetration depth  $d$  of light in BaTiO<sub>3</sub> as compared to the energies of the visible (514.5 nm) and UV (351 and 325 nm) photons. b) Spectra of (1) a bare SrTiO<sub>3</sub> substrate (blue curve), (2) a (BaTiO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> × 25 superlattice (SL, green curve) measured with visible excitation (514.5 nm), and (4) the same superlattice measured with 351.1 nm UV excitation (red curve). The dashed line (3) shows the bare SrTiO<sub>3</sub> substrate spectrum measured with 351.1 nm UV excitation. As one can see, spectra measured with visible excitation are completely dominated by the substrate signal, while UV excitation allows clear observation of the superlattice phonons (indicated by arrows). After Ref. 1.

## References

[1] D. A. Tenne, Ultraviolet Raman spectroscopy of nanoscale ferroelectric thin films and superlattices, in Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization, edited by C. S. S. R. Kumar (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2012), pp. 587–624. DOI 10.1007/978-3-642-20620-7\_21.

# Рассеяние Манделъштама-Бриллюэна в сегнетоэлектрических кристаллах ниобата бария стронция $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ различного химического состава

И.В. Зайцева

*Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090,*

*Проспект Академика Каптюга, 1*

*эл. почта: [ZaytsevaIV@iae.sbras.ru](mailto:ZaytsevaIV@iae.sbras.ru)*

Сегнетоэлектрики с уширенным фазовым переходом (релаксоры) и большинство классических сегнетоэлектриков характеризуются наличием локальных полярных областей нанометрового масштаба в параэлектрической фазе в определённом температурном интервале [1]. Наличие флуктуаций в параэлектрической фазе кристалла, в свою очередь, приводит к появлению аномалий в поведении упругих констант [2]. На настоящий момент связь между поведением упругих констант и этими областями остается неисследованной.

Работа посвящена исследованию серии сегнетоэлектрических кристаллов ниобата бария стронция ( $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  или SBN-100x) различного химического состава  $x=0.33, 0.50, 0.61, 0.75$  методом рассеяния Манделъштама-Бриллюэна. В зависимости от  $x$  данные кристаллы могут проявлять свойства как классических сегнетоэлектриков (при  $x < 0.5$ ), так и сегнетоэлектриков с уширенным фазовым переходом (при  $x > 0.5$ ). Целью данной работы является исследование температурного поведения упругих констант в зависимости от степени химического беспорядка (при переходе от сегнетоэлектрика к релаксору).

Величина упругой константы и коэффициент затухания акустического (продольного или поперечного) колебания определялись по позиции и ширине линий дублета Манделъштама-Бриллюэна. Спектры рассеяния регистрировались в геометрии обратного рассеяния света с использованием шести-проходного тандема Фабри-Перо. Для проведения измерений в широком температурном интервале был применен криостат Linkam THMS600.

В результате измерены спектры рассеяния Манделъштама - Бриллюэна при нагревании до высоких температур, с последующим охлаждением до низких температур. Проанализировано температурное поведение упругих констант  $C_{33}$  и  $C_{11}$  в зависимости от степени химического беспорядка. Показано, что во всех образцах, кроме кристалла SBN-75, присутствует температурный гистерезис упругой константы  $C_{33}$ . В отличие от кристалла SBN-33, в кристаллах SBN-61 и SBN-75 в параэлектрической фазе обнаружено отклонение от линейной температурной зависимости, что интерпретируется влиянием локальных полярных областей.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 18-02-00399, № 18-32-00788.

## *Литература*

- [1] G. Burns, B. A. Scott. Solid State Comm. 13, 423 (1973)
- [2] Г. А. Смоленский, Н. К. Юшин, С. И. Смирнов. ФТТ.1985. Т.27, С. 801.

# Морфотропия и полиморфизм $M^I_4M^{II}X_3O_9$ ( $M^I = Na, K; M^{II} = Ca, Sr, Ba; X = Si, Ge$ ): спектроскопия КР и квантово-химические расчеты

И.И. Леонидов<sup>1</sup>, А.В. Сердцев<sup>2</sup>, В.А. Чернышев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002, Мира, 19

тел: +7 (343) 382-4212, факс: +7 (343) 374-4495, эл. почта: ivanleonidov@ihim.uran.ru

Сложные оксиды системы  $M^I_2O-M^{II}O-XO_2$  ( $M^I = Li, Na, K; M^{II} = Ca, Sr, Ba; X = Si, Ge$ ) демонстрируют перспективы их использования в качестве конструкционных материалов [1], эффективных средств при утилизации промышленных отходов [2], полифункциональных материалов для агрохимических [3], биомедицинских, электрохимических и светотехнических приложений [4, 5].

Большинство силикатов и германатов  $M^I_4M^{II}X_3O_9$  ( $M^I = Na, K; M^{II} = Ca, Sr; X = Si, Ge$ ) кристаллизуется в пространственной группе  $Pa-3$ . Строение соединений характеризуется наличием перпендикулярных направлению  $[111]$  колец  $[X_{12}O_{36}]$ ,  $X = Si, Ge$ , соединенных между собой октаэдрами  $M^I O_6$  и  $M^{II} O_6$ . Переход к барью приводит к понижению симметрии решетки до орторомбической ( $K_4BaSi_3O_9$ , пр. гр.  $Ama2$ ) и моноклинной ( $K_4BaGe_3O_9$ , пр. гр.  $C2$ ) и формированию в кристаллической структуре  $K_4BaX_3O_9$  ( $X = Si, Ge$ ) цепочек  $[Si(Ge)_6O_{18}]_{\infty}$ .

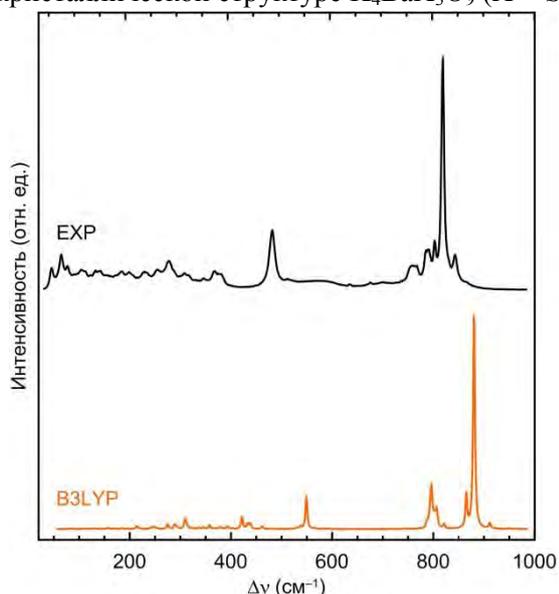


Рис. 1. Зарегистрированный и рассчитанный спектры КР  $K_4SrGe_3O_9$  ( $\lambda_{ex} = 532$  нм; Nd:YAG лазер; 7 мВ).

подрешетки  $GeO_4$  (или  $SiO_4$ ) на цепочечный, но и существенными локальными искажениями октаэдров  $M^I O_6$  и  $M^{II} O_6$  ( $M^I = Na, K; M^{II} = Ca, Sr$ ), что находит наглядное отражение в области волновых чисел  $200-600$   $cm^{-1}$  на колебательных спектрах.

Исследования проведены в ЦКП ИХТТ и ИВТЭ УрО РАН и поддержаны стипендией Президента РФ (СП-931.2016.1).

## Литература

- [1] H. Hughes. // Trans. Br. Ceram. Soc. 1966. V. 65. P. 661–679.
- [2] P. Thy et al. // Energy Fuels. 1999. V. 13. P. 839–850.
- [3] Y. Yao et al. // ISIJ Int. 2014. V. 54. P. 990–993.
- [4] C. Vitale-Brovarone et al. // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2005. V. 16. P. 863–871.
- [5] J. He et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 1287–1294.

## Двухмагннное рассеяние и спин-фононное взаимодействие в орторомбическом антиферромагнетике $\text{Ni}_2\text{NbBO}_6$

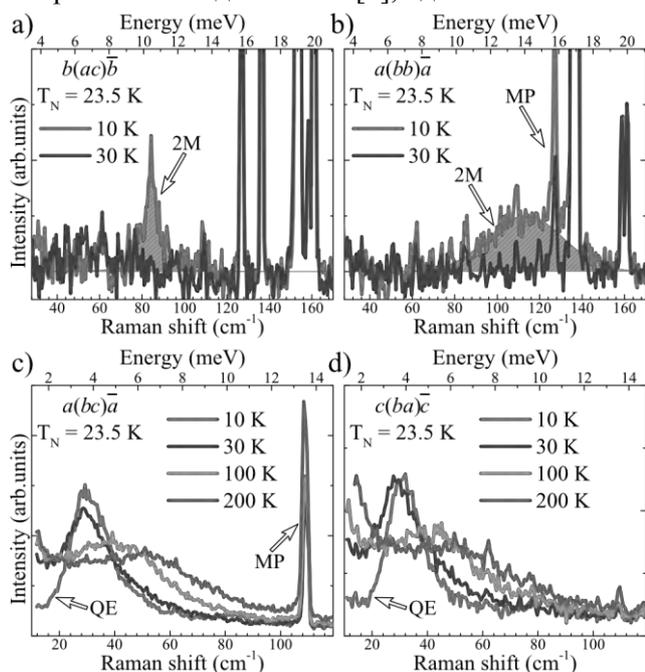
М.А. Просников<sup>1</sup>, А.Н. Смирнов<sup>1</sup>, В.Ю. Давыдов<sup>1</sup>, Р.В. Писарев<sup>1</sup>, Н.А. Любочко<sup>2</sup>, С.Н. Барило<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт физики твердого тела и полупроводников НАНБ, Минск, Беларусь

эл. почта: [yotungh@gmail.com](mailto:yotungh@gmail.com)

Орторомбические кристаллы  $\text{Ni}_2\text{NbBO}_6$  принадлежат к пространственной группе  $Pnma$  (#62) [1], в которых при  $T_N = 23.5$  К происходит антиферромагнитное (АФМ) упорядочение с АФМ вектором направленным вдоль оси  $a$  [2], однако магнитная структура кристалла к настоящему времени все еще



*Рисунок 1. a, b) Двухмагннные (2M) возбуждения с проявлением магнон-фононного (MP) взаимодействия при температурах ниже и выше  $T_N$ . c, d) Спин-димерные низкоэнергетические возбуждения также проявляющие магнон-фононное взаимодействие. Наблюдается вымораживание квазиупругого рассеяния (QE) в магнитоупорядоченной фазе.*

остается неизвестной. В докладе будут представлены результаты экспериментального исследования магнитной и решеточной динамики с использованием метода комбинационного рассеяния света. Исследования проводились как в АФМ, так и в парамагнитной фазах. Ниже  $T_N$  наблюдались широкие двухмагннные полосы с ярко выраженными поляризационными и температурными зависимостями. Исследование фононных спектров показало, что многие из фононов проявляют существенный частотный сдвиг при  $T < T_N$ , что свидетельствует о наличии сильного спин-фононного (СФ) взаимодействия. Важно отметить, различные знаки констант СФ для различных фононов, что свидетельствует о различной вовлеченности этих фононов в модуляцию обменного взаимодействия. Проведен детальный теоретический анализ экспериментальных результатов. Для части предлагаемых магнитных групп проведены расчеты в приближении линейной теории спиновых волн; сравнение рассчитанных кривых дисперсии и плотностей магнитных состояний (DOS) с экспериментальными данными позволили установить однозначно рассчитать обменные константы. Известное поле спин-флоп фазового перехода [2] также позволило вычислить (в приближении

среднего поля) величину одноионной анизотропии типа легкая ось равную  $-0.008$  мэВ. Таким образом показано, как использование метода комбинационного рассеяния света возможно использовать для определения магнитных структур и определения эффективных параметров гамильтониана [3,4].

Работа поддержана Российско-Белорусским проектом № 16-52-00127.

### Литература

- [1] G. B. Ansell et al. The structure of dinickel niobium (V) boron oxide  $\text{Ni}_2\text{NbBO}_6$ , Acta Crystallographica B 38, 892 (1982).
- [2] G. N. Rao et al. Antiferromagnetism of  $\text{Ni}_2\text{NbBO}_6$  with S=1 dimer quasi-one dimensional armchair chains, Phys. Rev. B 91, 014423 (2015).
- [3] M. A. Prosnikov et al. Lattice and spin dynamics in a low-symmetry antiferromagnet  $\text{NiWO}_4$ , Phys. Rev. B 96, 014428 (2017).
- [4] M. A. Prosnikov et al. Raman scattering study of the lattice and spin dynamics of an orthorhombic antiferromagnet  $\text{Ni}_2\text{NbBO}_6$  (to be published.)

## Колебательные спектры композиционных систем $(1-x)\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3+x\text{Al}_2\text{O}_3$

К.Ш. Рабаданов<sup>1</sup>, М.М. Гафуров<sup>1</sup>, А.М. Амиров<sup>1</sup>, З.Ю. Кубатаев<sup>1</sup>, А.Р.Алиев<sup>2</sup>, М.Б.Атаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Дагестанский научный РАН, АЦКП, Махачкала, 367002, Магомеда Гаджиева, 45

<sup>2</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН

тел: +7 (988) 780-1972, эл. почта: [rksh83@mail.ru](mailto:rksh83@mail.ru)

Композитные твердые электролиты на основе солей щелочных металлов и порошков оксидов характеризуются более высокой электропроводностью по сравнению с проводимостью исходной соли [1]. К тому же использование многокомпонентных солевых систем – эвтектик позволяет получать относительно низкотемпературные электролиты. К настоящему времени в литературе представлены, главным образом, результаты исследования электрофизических свойств. Очевидно, для установления причин и механизмов увеличения ионной проводимости необходимо более детальный анализ микроструктуры, динамических взаимодействий ионов, молекул и наночастиц в них.

Поскольку эти движения в конденсированной среде осуществляются в пикосекундных временных интервалах принципиально важно для изучения подобных процессов выбрать экспериментальные методы исследования, способные фиксировать динамические процессы, протекающие в указанных временных интервалах. С этих позиций наиболее информативным в плане получения сведений о структурно-динамических свойствах и релаксационных процессах протекающих в ионном проводнике являются методы колебательной спектроскопии.

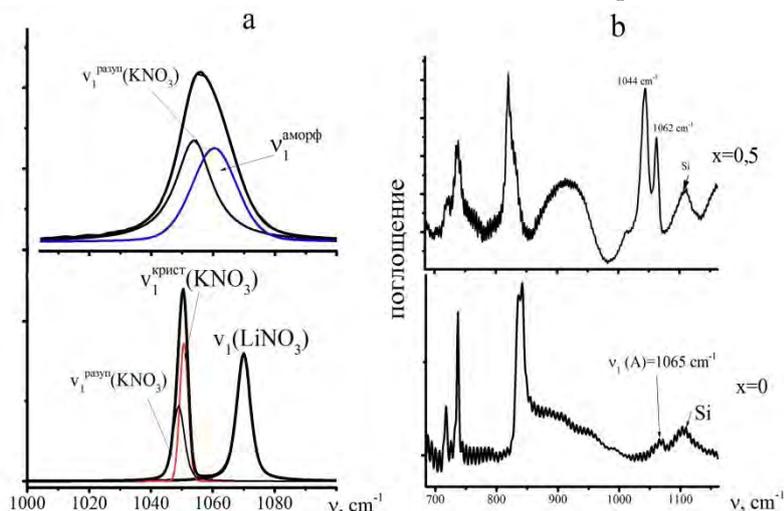


Рис. 1 Спектры КРС (а) и ИК поглощения (б) композитов  $(1-x)\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3+x\text{Al}_2\text{O}_3$  при комнатной температуре

что в области колебания  $\nu_1(\text{A}1')$  регистрируется сложный полосу. Появление в ИК-спектре запрещенной полосы  $\nu_1(\text{A}1')$  свидетельствует о том, что в бинарной системе появилась часть анионов с симметрией, отличной от  $D_{3h}$ . Дуплетный вид контура колебательной полосы говорит о том, что гетерогенная добавка одновременно влияет на кристаллическую решетку нитрат лития и нитрата калия. Таким образом, по спектрам КРС и ИК поглощения видно, что введение в состав наноразмерного оксида алюминия приводит к существенному изменению структуры солевой системы.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН.

### Литература

- [1] N.F. Uvarov et al. Solid State Ionics. – 1996. V. 86–88. P. 577-580.
- [2] М. М. Гафуров и др. ФТТ. 2015. Т. 57. С. 2011-2017.

Анализ спектров КР бинарных систем без наполнителя показывает, что они представляет собой смесь поликристаллов индивидуальных солей. Видно, что в системе  $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3+x\text{Al}_2\text{O}_3$  при концентрациях наполнителя  $x>0.5$  помимо основных пиков, характерных для колебаний индивидуальных нитратов калия и лития появляется дополнительная достаточно широкая линия с частотой колебания  $\nu^{\text{аморф}} \sim 1060 \text{ cm}^{-1}$  [2]. При анализе ИК спектров композита  $0,7\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3+0,3\text{Al}_2\text{O}_3$ , можно видеть,

## Флуоресцентная наноскопия с детектированием одиночных органических молекул и полупроводниковых коллоидных квантовых точек

А.В. Наумов<sup>1,2</sup>, И.Ю. Еремчев<sup>1</sup>, А.А. Горшелев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт спектроскопии РАН, Москва, Троицк, 108840, Физическая, 5

<sup>2</sup> Московский Педагогический Государственный Университет, Москва, М. Пироговская, 29

тел.: +7 (910) 470-6703, эл. почта: [a\\_v\\_naumov@mail.ru](mailto:a_v_naumov@mail.ru), web: [www.single-molecule.ru](http://www.single-molecule.ru)

Доклад посвящен обзору достижений и перспектив развития направления спектроскопии и флуоресцентной микроскопии (**наноскопии**) одиночных органических молекул (ОМ) и полупроводниковых коллоидных нанокристаллов (квантовых точек, КТ). Обсуждаются основные методы наноскопии одиночных квантовых излучателей в широком диапазоне температур (от криогенных до комнатной), а также их приложения для исследования внутри и межмолекулярных процессов; диагностики локальной структуры и внутренней динамики материалов и наноструктур.

Регистрация люминесцентных изображений одиночных точечных излучателей позволяет реконструировать координаты источника с субдифракционной (нанометровой) точностью, которая ограничена только стабильностью установки, отношением сигнал к шуму регистрируемого излучения и размерами самого точечного источника. Реконструкция координат излучателей осуществляется путем анализа (инструментальной модификации) аппаратной функции точечного источника (PSF). Так, модификация PSF по биспиральной схеме методами адаптивной оптики позволяет восстановить все 3 координаты точечного источника с нм точностью. [1]

Особенно информативными и наиболее чувствительными к параметрам ближайшего окружения являются **бесфононные спектральные линии** (БФЛ) примесных центров, наблюдаемые, как правило, при криогенных температурах. [2] Наноскопия с детектированием БФЛ ОМ позволяет осуществлять своеобразную «спектральную нанотомографию», отражающую различные особенности локальной структуры и динамики образца. В частности, появляется возможность картирования локальных полей и материальных характеристик образца с высоким (субволновым) пространственным разрешением. [3]

Мощный импульс в развитии наноскопия приобрела с появлением новых искусственных люминофоров (молекулярных комплексов, металло-органических и гибридных излучателей, полупроводниковых и диэлектрических КТ), поскольку появилась возможность синтеза маркеров с заданными фотофизическими характеристиками. Так, полупроводниковые коллоидные КТ обладают рядом необычных фотофизических и спектральных свойств, которые определяются их локальной структурой, размерами и микроскопическими особенностями взаимодействия с ближайшим окружением. В частности, одиночные КТ проявляют эффект мерцания люминесценции, связанный с внутренней Оже-ионизацией и туннельными переходами атомов нанокристалла, что, в свою очередь, связано с наличием дефектов в структуре, на поверхности и интерфейсах оболочечного нанокристалла. [4]

Таким образом, в настоящее время в арсенале спектроскопии появилась возможность на микроскопическом уровне (на уровне одиночных излучающих центров) проанализировать процесс формирования неоднородно уширенного спектра, усредненного по гигантскому ансамблю хромофоров, и, как следствие, связать локальные спектральные и динамические характеристики со структурой материала и с его макроскопическими фотофизическими свойствам.

Представленные результаты получены при поддержке Российского Научного Фонда (14-12-01415) в части разработки статистических методов исследования люминесценции одиночных нанообъектов и при поддержке Программы РАН «Актуальные проблемы фотоники» в части флуоресцентной наноскопии одиночных коллоидных квантовых точек CdSe/ZnS.

### Литература

- [1] A.V. Naumov, I.Y. Eremchev, A.A. Gorsheliev, // Eur. Phys. J. D. 2014. V. 68. Art. 348.
- [2] А.В. Наумов // Успехи Физических Наук. 2013. Т. 183. С. 633-652.
- [3] Т.А. Anikushina et al. // Faraday Discussions. 2015. V. 184. P. 263-274.
- [4] I.Y. Eremchev, I.S. Osad'ko, A.V. Naumov // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 22004-22011.

## Разделение вкладов КР и люминесценции в спектрах хромофоров в ближнем поле у поверхности с плазмонными свойствами

Н.Д. Стрекаль, В.Ф. Аскирка, С.А. Маскевич

*Гродненский государственный университет им. Я.Купалы, Гродно*

*230023, Ожешко, 23, Беларусь*

*тел.: +375 (152) 74-3414, эл. почта: [nat@grsu.by](mailto:nat@grsu.by)*

В докладе рассматриваются особенности формирования оптического отклика органических и неорганических (CdSe/ZnS квантовых точек) хромофоров, иммобилизованных у поверхностей с плазмонными свойствами в так называемом первом адсорбционном слое, когда расстояние между хромофором и металлической наночастицей не превышает длины химической связи. Формулируется размерно-спектральный принцип, определяющий вклад различных типов вторичного свечения – гигантское КР или люминесценция – в спектр вторичного свечения адсорбированных хромофоров. В рамках концепции плазмофоров [1] или плекситонов [2] предлагается применить модель виртуального одетого фотона, заимствованную из нанопотоники [3] для описания эффектов усиления, не наблюдавшихся ранее.

Как известно, отклик электронно-колебательной системы хромофоров на лазерное возбуждение определяет вклад разных видов комбинационного рассеяния (КР) и люминесценции в зависимости от резонансной отстройки между длиной волны лазера и положением полосы 0-0 перехода в хромофоре в рамках принципа Франка Кондона. Вблизи наноструктур с плазмонными свойствами на основе островковых пленок серебра или золота наблюдаются иные закономерности между вкладами усиленного КР и люминесценции, сопровождающиеся тушением одного и усилением вклада другого вторичного свечения адсорбированных хромофоров. Нами сделана попытка оценить роль локализованных и поляритонных плазмонов в формирование отклика новой плазмофорной системы в рамках так называемого размерно-спектрального принципа и модели виртуального одетого фотона, как переносчика взаимодействия между наночастицами. Ключевыми параметрами, определяющими форму спектра вторичного свечения от хромофоров, находящихся в непосредственном контакте с поверхностью металла, являются величина спектральной отстройки (условия резонанса) и размер наночастиц металла.

Плазмонные пленки серебра, полученные путем вакуумного напыления и высокотемпературного отжига, проявляют свойства неразрушающих ГКР-активных подложек с повышенным вкладом дальнедействующего механизма усиления КР [4]. Плазмонные пленки золота, приготовленные по аналогичной технологии, также проявляют уникальные свойства в усилении вторичного свечения молекул [5]. Было обнаружено, что для одного и того же хромофора при одинаковых условиях осаждения молекул и возбуждения вторичного свечения можно селективно детектировать либо сигнал ГКР, либо флуоресценции [6, 7].

С другой стороны, при тесном контакте между CdSe/ZnS наночастицами и поверхностью плазмонной пленки серебра может наблюдаться усиление люминесценции наночастиц, если выполняется ряд условий, таких как равная нулю спектральная отстройка и близкие размеры частиц CdSe/ZnS и серебра.

Все эти особенности, а также тот факт, что спектр ГКР хромофоров сильно зависит от типа плазмонной поверхности и порой отличается от колебательного спектра молекулы, можно описать в рамках модели обмена виртуальными фотонами (одетыми фотонами) между наночастицами, спектральный набор которых определяется модуляцией на частотах электронно-колебательных переходов хромофора.

### *Литература*

- [1] J.R. Lakowicz JR, et. al. // The Analyst. 2008. 133(10):1308-46.
- [2] Fofang NT, et. al. // Nano Lett. 2008. Vol. 8. P. 3481–3487.
- [3] Ohtsu M., // Progress in Nanophotonics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2011.
- [4] Feofanov et. al. // Anal Chem. 1997. Vol.69. P. 3731–3740.
- [5] N.D Strekal et. al // Optics and spectroscopy. 2000. Vol. 89, № 6. – P. 872–875.
- [6] N.D. Strekal et. al // Plasmonics. 2008. Vol. 4. P. 1–7.
- [7] N. Strekal, S. Maskevich // Reviews in Plasmonics. – New York: Springer, 2012.–P. 283–302.

## The substrate matters in micro- and nano-Raman detection

E. Sheremet<sup>1</sup>, A. Mukherjee<sup>2</sup>, V. Kolchuzhin<sup>2</sup>, A. Milekhin<sup>3</sup>, E. Rodyakina<sup>3</sup>, D.R.T. Zahn<sup>2</sup>, R.D. Rodriguez<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Tomsk Polytechnic University, Lenina ave. 30, 634034, Tomsk, Russia

<sup>2</sup> Chemnitz University of Technology, 09107 Chemnitz, Germany

<sup>3</sup> Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, 630090 Novosibirsk, Russia

phone: +7 923 4054576, [esheremet@tpu.ru](mailto:esheremet@tpu.ru), [www.ters-team.com](http://www.ters-team.com)

Raman spectroscopy is capable of giving specific chemical information for resolving key world challenges: rapid disease diagnosis, sensing environmental pollutants, performing forensic analysis, and many others. But Raman spectroscopy is also notorious for its small cross-section, and thus low sensitivity. There are well-established ways to amplify the Raman signal such as resonant Raman spectroscopy and surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). The latter allows achieving single-molecule sensitivity and is based on using multiple metallic nanostructures supporting localized surface plasmons (LSPs). Its modification, tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS, nano-Raman), uses a single controlled metallic nanoparticle to achieve spatial resolution well below the diffraction limit of light [1]. In this contribution, we consider how both micro- and nano-Raman results quality is affected by the optical properties of the substrate.

In the microscopic regime, it is possible to adjust the optical properties of the substrate to significantly enhance the signal intensity. Practically relevant signal enhancement is achieved for metallic coatings [2] or coatings fulfilling interference conditions [3]. Another approach employs signal enhancement by localized surface plasmons (LSPs) excited on metallic nanostructures under resonant conditions. This is SERS. In our experiments, we observe  $10^3 - 10^4$  times stronger signal as compared to Si substrate for different types of analytes [4,5] depending on the efficiency of LSP excitation in metallic nanostructures.

In the nano-Raman regime, the substrate carries even higher weight as it determines the LSP confinement and local electromagnetic field polarization due to image dipole effect. The strength of the effect is directly determined by the optical properties of the substrate. We present here signal enhancement studies in multiple relevant cases: on semiconducting and metallic substrates, on gold, on curved surface, and on a surface with coating fulfilling interference conditions that has never been considered previously. In the latter case, the Raman signal from the substrate below the coating is enhanced, what is contradictory to the fact that nano-Raman should only provide localized near-field enhancement.

This contribution gives a full and systematic overview of substrate effects in Raman spectroscopy thus giving a clear guide to improving the technique sensitivity and thus widening the range of the method applications.

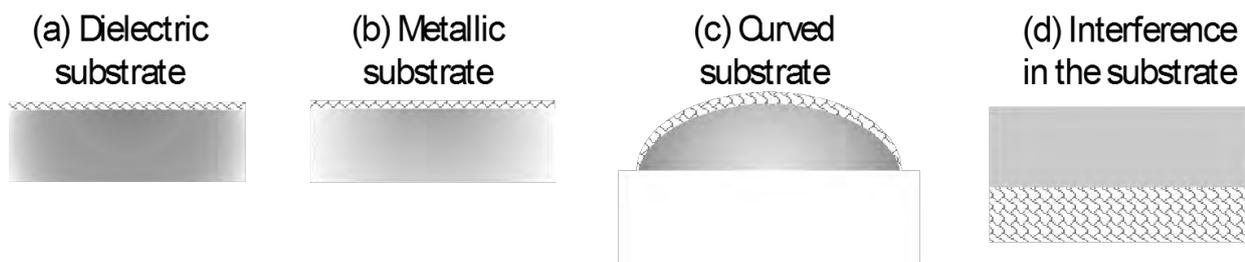


Figure: Substrates presented in the contribution in micro-Raman (a,b,d) and nano-Raman (a-d) regimes.

### References

- [1] Sheremet, E.; Rodriguez, R. D.; Agapov, A. L.; Sokolov, A. P.; Hietschold, M.; Zahn, D. R. T. Carbon 2016, 96, 588-593.
- [2] Lina Mikoliunaite, Raul D. Rodriguez, Evgeniya Sheremet, Vladimir Kolchuzhin, Jan Mehner, Arunas Ramanavicius & Dietrich R.T. Zahn. Sci. Rep. 2015, 5.
- [3] Milekhin, A. G.; Yeryukov, N. A.; Sveshnikova, L. L.; Duda, T. A.; Rodyakina, E. E.; Gridchin, V. A.; Sheremet, E. S.; Zahn, D. R. Beilstein journal of nanotechnology 2015, 6 (1), 749-754.
- [4] Sheremet, E.; Milekhin, A.; Rodriguez, R. D.; Weiss, T.; Nesterov, M.; Rodyakina, E.; Gordan, O.; Sveshnikova, L.; Duda, T.; Gridchin, V. Physical Chemistry Chemical Physics 2015.
- [5] Sheremet, E.; Rodriguez, R. D.; Zahn, D. R.; Milekhin, A. G.; Rodyakina, E. E.; Latyshev, A. V. Journal of Vacuum Science & Technology B 2014, 32 (4), 04E110.

# Объёмное распределение намагниченности в тонкой монокристаллической плёнке феррита-граната методом конфокальной Рамановской микроскопии

Л.Ю. Агафонов<sup>1</sup>, П.С. Зеленовский<sup>1</sup>, Л.А. Памятных<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Институт естественных наук и математики, Екатеринбург, 620083, пр. Ленина 51

тел: +7 (343) 387-9707, эл. почта: [Lev.Agafonov@urfu.ru](mailto:Lev.Agafonov@urfu.ru)

О визуализации двумерной магнитной доменной структуры (ДС) в прозрачных магнетиках методом конфокальной Рамановской микроскопии (CRM) сообщалось в [1, 2]. В данной работе приводятся первые данные об объёмном распределении вектора намагниченности, полученные методом CRM.

Задачей работы было получение 3D изображения ДС  $\text{Vi}$ -содержащей плёнки феррита-граната толщиной 8 мкм с фактором качества  $Q = K_u / 2\pi M_S^2 = 73$  методом CRM ( $K_u$  – константа перпендикулярной магнитной анизотропии,  $M_S$  – намагниченность насыщения).

Метод, использованный для получения контраста интенсивности, связанного с распределением намагниченности, основан на действии магнитооптических эффектов при неупругом рассеянии света. Получаемый этим методом контраст интенсивности визуализирует распределение намагниченности, но для получения самого распределения, или пропорционального ему сигнала, требуется дополнительный анализ полученных данных, учитывающий такие факторы, как величина магнитооптического эффекта Фарадея, коэффициенты поглощения и преломления в исследуемом материале, а также числовая апертура объектива микроскопа, длина волны возбуждающего излучения.

На модифицированном конфокальном Рамановском микроскопе WiTec Alpha 300 AR с источником излучения 633 нм были получены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) при сканировании в плоскости  $XZ$ , перпендикулярной поверхности плёнки феррита-граната (см. рис. 1а). Результаты программной обработки полученных спектров КРС приведены на рис. 1б. Выявлен контраст в интенсивности полносимметричной моды  $A_{1g}$ , который мы связываем с наличием вертикальной проекции векторов намагниченности  $M_z$ . Модель такой структуры дана на рис. 1а.

Учёт перечисленных факторов позволит построить процедуру анализа экспериментальных гиперспектральных распределений, позволяющую получить данные непосредственно об объёмном распределении векторов намагниченности.

Работа выполнена в рамках базовой части Госзадания Минобрнауки РФ (проект №3.6121.2017).

## Литература

- [1] A.P. Kuzmenko, P.V. Abakumov, M.B. Dobromyslov // J. Magn. Magn. Mater. 2012. Vol.324, No.6. P.1262–1264.
- [2] L.Y. Agafonov, P.V. Zelenovskiy, L.A. Pamyatnykh, A.P. Kuzmenko, P.V. Abakumov, A.N. Vtyurin, A.S. Krylov // VI Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism" (EASTMAG-2016): Abstracts. 2016. P.302.

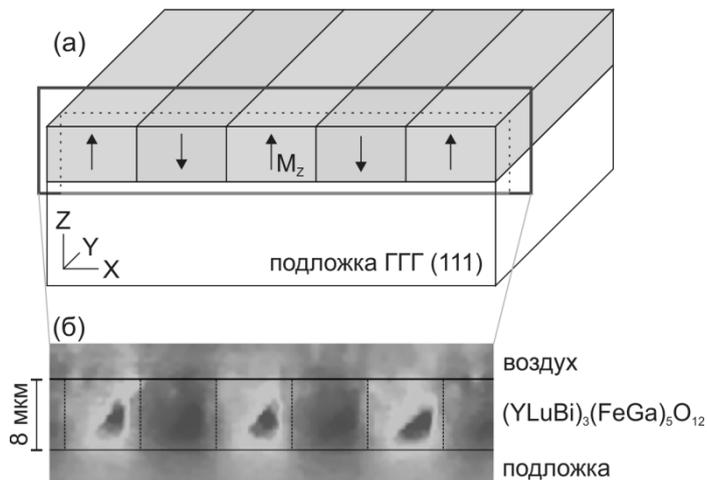


Рисунок 1. (а) – схема доменной структуры эпитаксиальной плёнки феррита-граната, красной рамкой обозначена область сканирования, захватывающая воздух, плёнку и подложку; (б) – выявленный контраст интенсивности (ширина области сканирования 100 мкм).

## Проявления пространственной и спектральной неоднородности спектров КРС низкочастотных колебаний в слабых водных растворах

А.В. Крайский, Н.Н. Мельник

*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991 г. Москва, Ленинский проспект, д. 53  
тел.: 8 (499) 132-6821, эл. почта: [kraiski@sci.lebedev.ru](mailto:kraiski@sci.lebedev.ru)*

Приводятся результаты исследований спектров КРС низкочастотных (НЧ) спектров слабых водных растворов. Для растворов перекиси водорода показано, что концентрационные зависимости всех 9 спектральных параметров, полностью описывающих эти спектры, свидетельствуют об изменении структуры водородных связей вблизи молекулы перекиси на расстояниях порядка 0.7-0.9 нм [1-3]. Обнаруженная в [4,3] линейная взаимозависимость положений наблюдаемых максимумов линий динамической восприимчивости и соответствующих ширин для обоих типов межмолекулярных колебаний воды была объяснена с помощью представлений о затухающих свободных колебаниях классического осциллятора [5], причем эти спектральные линии неоднородно уширены. Линейная взаимозависимость сохраняется и в координатах квадрат наблюдаемой ширины линии – квадрат частоты максимума, и угловой наклон прямой определяет коэффициент неоднородности (отношение наблюдаемой ширины контура к однородной ширине этой линии, связанной со временем затухания этого колебания), а пересечение с осью частот - квадрат частоты собственных колебаний осциллятора. В 1-ой строке таблицы приведены параметры спектров воды. Результаты приводятся в столбцах в следующем порядке. Во 2-ой группе столбцов - параметры НЧ колебаний, в 3-ей – высокочастотных (ВЧ) колебаний. Внутри каждой из этих групп в 1-м столбце приведена частота ИК поглощения [6], далее – найденные нами собственная частота колебания, однородная ширина, коэффициент неоднородности и время затухания колебания. Из таблицы видно, что для воды собственная частота (СЧ) для НЧ колебания совпала с литературными данными по ИК поглощению, для ВЧ колебания СЧ незначительно отличается от частоты ИК поглощения. Из параметров растворов перекиси (строка 2) с параметрами воды значительно различаются лишь коэффициенты неоднородности, однородные ширины и времена затухания для НЧ колебания, но на графиках различия точек для воды и перекиси хорошо видны. Для большей статистики были проведены записи 51 спектра, медицинской воды для инъекций в одной и той же ампуле. Полученные для них параметры для всей совокупности точек приведены в 3-ей строке таблицы. Следует отметить, что данные в координатах квадрат ширины – квадрат частоты для ВЧ колебания явно разделяются на 2 не совпадающие семейства точек. Параметры, полученные для нижнего по оси квадрата частот семейства, приведены в строке 4, а для верхнего семейства - строке 5.

	НЧ					ВЧ				
	ИК см <sup>-1</sup>	СЧ см-1	одн. шир. см <sup>-1</sup>	вр. к	вр. зат. фс	СЧ см <sup>-1</sup>	сч см-1	одн. шир. см <sup>-1</sup>	к	вр. зат. фс
вода	50	49,9	22	4,39	334	183,4	184,6	102,1	1,67	72
пер.		51,3	36	2,91	204		183,6	105	1,65	70
вода все		50,4	26	3,74	279		184,3	104,4	1,65	71
вода низ		50,5	28	3,51	263		182,6	100,3	1,72	73
вода верх		50,7	24	4,12	307		187,5	109,7	1,57	67

Т.о. рассмотренный в работе подход позволяет на основании свойств НЧ спектров получать информацию о свойствах колебаний, получать значения собственных частот и времена затухания колебаний, видеть их изменения при введении примесей и оценивать пространственный размер искажений межмолекулярных связей воды в окружении примеси. При исследовании воды по этим характеристикам удалось увидеть различные состояния воды в измеряемом объеме.

### Литература

- [1] Крайский А.В., Мельник Н.Н.// Краткие сообщения по физике ФИАН, М., 2005, №12, с.26.
- [2] Крайский А.В., Мельник Н.Н.// Краткие сообщения по физике ФИАН, М., 2006, №1, с.42.
- [3] Крайский А.В., Мельник Н.Н. //Биофизика, 2012, том 57, вып. 6, с. 965.
- [4] Крайский А.В., Мельник Н.Н.// Краткие сообщения по физике ФИАН, М., 2006, №1, с.49.
- [5] Крайский А.В., Мельник Н.Н.// Оптика и спектроскопия, 2018, том 124, вып. 5 (принято к печати).
- [6] *Martin Chaplin* <http://www.lsbu.ac.uk/water/vibrat.html> Water Absorption Spectrum, in <http://www.lsbu.ac.uk/water/index2.html> Water Structure and Science.

# Люминесценция одиночных квантовых точек InAs и AlInAs

В.А. Гайслер

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск,  
630090, пр. Академика Лаврентьева, 13  
тел.: +7 (383)330-6945, факс: +7 (383)330-6945, эл. почта: [vahvah55@mail.ru](mailto:vahvah55@mail.ru)

В докладе представлен обзор результатов по исследованию люминесценции одиночных квантовых точек (КТ) InAs и AlInAs. Самоорганизованные полупроводниковые КТ являются одним из важнейших ресурсов в исследовании физики низкоразмерных твердотельных объектов, а также в разработке сверхминиатюрных излучателей для квантовых информационных систем. На основе одиночных полупроводниковых КТ разрабатываются эффективные и быстродействующие полностью твердотельные излучатели одиночных фотонов (ИОФ), они представляют большой интерес и для создания излучателей фотонных пар (ИФП), запутанных по поляризации.

К настоящему моменту времени наиболее изученной является система InAs квантовых точек, уникальной особенностью которой является широкий спектральный диапазон, достигающий ~400 нм, включающий в себя первый и второй телекоммуникационные стандарты (~0.9 мкм, 1.3 мкм). С использованием одиночных InAs КТ продемонстрировано однофотонное излучение и излучение пар запутанных фотонов на длинах волн вблизи первого телекоммуникационного стандарта.

Расширение спектрального диапазона излучения квантовых точек в коротковолновую область представляет интерес как для исследований физики новых низкоразмерных полупроводниковых систем, так и для создания источников излучения систем аэрокосмической квантовой криптографии. Исследована система КТ на основе твердых растворов  $Al_xIn_{1-x}As$ , использование широкозонных твердых растворов  $Al_xIn_{1-x}As$  в качестве основы КТ позволило существенно расширить спектральный диапазон излучения в коротковолновую область, включая участок длин волн вблизи 770 нм, представляющий интерес для разработки аэрокосмических систем квантовой криптографии. С использованием интерферометра Хэнбери Брауна–Твисса исследована статистика излучения экситонных состояний одиночных КТ. Функция парных фотонных корреляций отчетливо демонстрирует субпуассоновский характер статистики излучения, что является прямым подтверждением возможности создания излучателей одиночных фотонов на основе  $Al_xIn_{1-x}As$  КТ (рис. 1а).

Исследована тонкая структура экситонных состояний квантовых точек. Показано, что величина расщепления экситонных состояний сравнима с естественной шириной экситонных линий, что представляет большой интерес для разработки излучателей пар запутанных фотонов на основе  $Al_xIn_{1-x}As$  квантовых точек (рис. 1б).

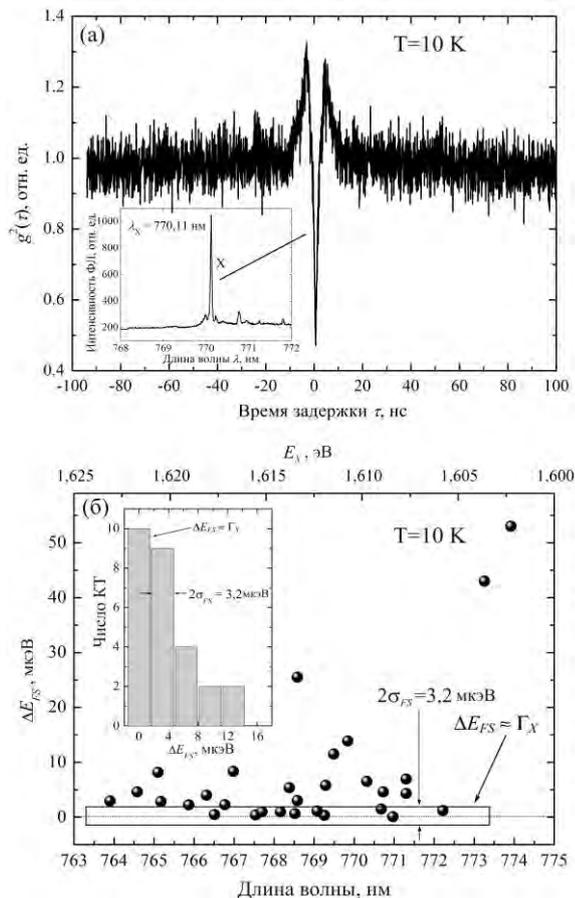


Рис.1. (а) - функция парных фотонных корреляций  $g^2(\tau)$ , демонстрирующая суб-пуассоновский тип статистики излучения КТ, на вставке участок спектра излучения  $Al_{0.1}In_{0.9}As$  КТ, исследуемый с использованием интерферометра Хэнбери Брауна–Твисса,

(б) - расщепление экситонных состояний  $\Delta E_{FS}$  для 30  $Al_{0.1}In_{0.9}As$  КТ. В прямоугольной рамке выделены экспериментальные точки, для которых  $\Delta E_{FS}$  сравнимо с естественной шириной экситонных состояний. На вставке приведена гистограмма распределения числа КТ от  $\Delta E_{FS}$  для интервала  $\Delta E_{FS}$  от -1,6 до 16 мкэВ, ширина столбца равна удвоенной погрешности измерений 3,2 мкэВ, сравнимой с естественной шириной экситонных уровней  $\Gamma_X$ .

# Спиновая динамика экситонов в непрямозонных гетероструктурах

Т.С. Шамирзаев<sup>1</sup>, Д.Р. Яковлев<sup>2,3</sup>, М.М. Глазов<sup>3</sup>, Е.Л. Ивченко<sup>3</sup>, М. Bayer<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,

Новосибирск, 630090, пр. Лаврентьева, 13

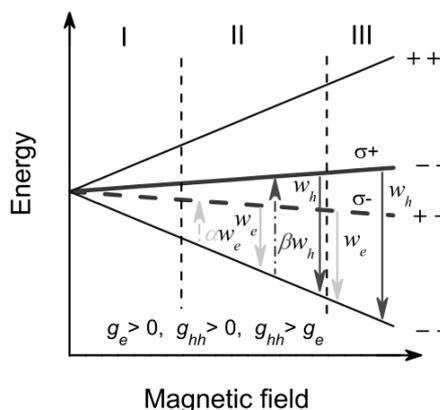
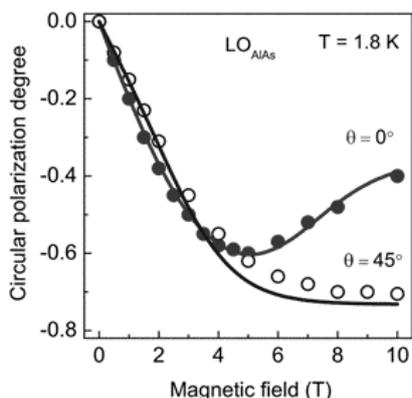
<sup>2</sup> Experimental Physics 2, TU Dortmund University, Dortmund, 44221, Germany

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург,

194021, Политехническая, 26

тел: +7 (383) 330-4475, факс: +7 (383) 330-6945, эл. почта: [tim@isp.nsc.ru](mailto:tim@isp.nsc.ru)

Спиновая релаксация экситонов в магнитном поле исследовалась в гетероструктурах с непрямозонными монослойными квантовыми ямами (КЯ) второго GaAs/AlAs и первого InAs/AlAs рода. Спектры низкотемпературной (2 К) ФЛ обеих структур содержат полосу бесфонного перехода и его фонные повторения. Приложение к структурам магнитного поля приводит к появлению наведенной циркулярной поляризации ФЛ. При изучении наведенной магнитным полем циркулярной поляризации в обеих структурах было обнаружено необычное поведение. В геометрии Фарадея (как это показано на левой панели рисунка для КЯ GaAs/AlAs) с ростом напряженности поля степень наведенной циркулярной поляризации в малых полях возрастает, а в больших полях начинает уменьшаться. В тоже время, при отклонении поля от геометрии Фарадея на 45 градусов степень наведенной полем циркулярной поляризации монотонно возрастает и выходит на насыщение. Соотношение между g-факторами электрона и дырки в исследуемых КЯ таково, что в продольном магнитном поле основным состоянием экситона оказывается оптически неактивное (проекция момента 2 на ось поля) [1]. В малых магнитных полях ФЛ, когда Зеемановское расщепление экситонных состояний невелико (область I на правой панели рисунка), степень циркулярной поляризации ФЛ возрастает из-за увеличения с ростом поля разности в заселенности оптически активных состояний экситона (проекция момента на ось поля  $\pm 1$ ). С ростом напряженности магнитного поля возрастает доля экситонов релаксирующих в оптически неактивное состояние. Рекомбинация из этого состояния возможна только за счет перехода в оптически активное состояние при перевороте спина электрона или дырки. В больших полях (область III на правой панели рисунка) большая разность во времена спиновой релаксации электронов и дырок приводит к уменьшению разности в заселенности оптически активных состояний и, как следствие, к уменьшению степени



циркулярной поляризации ФЛ [2]. В наклонном магнитном поле смешивание оптически активных и неактивных состояний поперечной компонентой магнитного поля выравнивает скорости спиновой релаксации электронов и дырок, что приводит к повышению степени поляризации в сильных полях.

Работа поддержана РФФИ (проект 16-02-00242).

## Литература

- [1] T.S. Shamirzaev *et al.* // Phys.Rev B. 2016. V.94, n.4. a.045411-10.
- [2] T.S. Shamirzaev *et al.* // Phys.Rev B. 2017. V.96, n.3. a.035302-15.

# Зондирование спиновой поляризации Изинговых квантово-холловских ферромагнетиков с помощью КРС

Б.Д. Кайсин<sup>1,2</sup>, А.Б. Ваньков<sup>1</sup>, И.В. Кукушкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка,  
142432, ул. Академика Осипьяна, 2

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет)  
Долгопрудный, 141701, Институтский пер., 9  
тел: +7 (968)659-15-83, эл. почта: [kaysin@issp.ac.ru](mailto:kaysin@issp.ac.ru)

Недавний прорыв, в технологии производства гетероструктур на основе ZnO, открыл широкие перспективы для фундаментального изучения физики электрон-электронных корреляций в двумерных электронных системах. Из-за высокой эффективной массы и низкой диэлектрической проницаемости квазидвумерная электронная система характеризуется высоким параметром взаимодействия  $r_s \sim 15$  и сравнимыми по величине Зеемановской и циклотронной энергиями. Высокая электронная подвижность ( $10^5$ - $10^6$  см<sup>2</sup>/В\*с) [1], в данного рода структурах, позволила наблюдать множество коллективных явлений таких как сильная перенормировка спиновой восприимчивости и эффективной массы, дробный квантовый эффект Холла, с необычными полуцелыми факторами заполнения [2]. Понижение плотности электронов позволяет реализовать пересечение спин-расщеплённых подуровней [3].

В данной работе был реализован метод резонансного КРС и применён для изучения возбуждений в квазидвумерной электронной системе на основе гетероструктур ZnO/MgZnO. Спектр КРС межподзонных и внутривозонных коллективных возбуждений был получен при резонансных условиях вблизи линий фотолуминесценции. Магнитооптическими методами изучены особенности фазового перехода Изинговых квантово-холловских ферромагнетиков на целочисленных факторах заполнения [4]. По перестройке оптического спектра в условиях пересечения уровней Ландау, вызванных наклоном магнитного поля в комбинации с усиленной спиновой восприимчивостью, установлен переход между холловскими ферромагнетиком и парамагнетиком. Синхронное изменение наблюдалось в спектральных линиях двумерной фотолуминесценции и в линиях КРС. Помимо стабильной области парамагнитной и ферромагнитной фаз была найдена промежуточная область, в которой происходит формирование доменов обеих фаз. Спиновая конфигурация определялась по линиям КРС. Первым индикатором стал спиновой экситон между двумя спин-расщеплёнными подуровнями Ландау, который имеет большую интенсивность в случае ферромагнитного упорядочения. Вторым индикатором – энергетический сдвиг в межподзонном возбуждении зарядовой плотности, который реализуется в силу изменения обменного вклада при переходе между фазами [5]. Была исследована термодинамическая устойчивость фаз холловских ферромагнетиков при факторе заполнения 2 и определена температура Кюри. Показано, что температура Кюри определяется энергией образования доменных стенок Изинговых квантово-холловских ферромагнетиков [6].

## Литература

- [1] J. Falson, Applied Physics Letters 107, 082102 (2015).
- [2] J. Falson, Nature Physics 11, 347 (2015).
- [3] Y. Kozuka, A. Tsukazaki, D. Maryenko, J. Falson, C. Bell, et al., Phys.Rev.B 85, 075302 (2012).
- [4] B. Van'kov, B. D. Kaysin, and I. V. Kukushkin Phys. Rev. B 96, 235401 (2017)
- [5] L. V. Kulik, A. B. Van'kov, B. D. Kaysin, and I. V. Kukushkin JETP Lett. 105, 358 (2017)
- [6] B. Van'kov, B. D. Kaysin, I. V. Kukushkin, JETP Lett. 107, 110 (2018)

## Особенности комбинационного рассеяния в наноструктурированном оксиде меди

А.В. Телегин, Б.А. Гижевский, Ю.С. Поносов

Институт Физики Металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН,

Екатеринбург, 620137, С. Ковалевской 18

тел: +7 (343) 378-3743, факс: +7 (343) 374-5244, эл. почта: [telegin@imp.uran.ru](mailto:telegin@imp.uran.ru)

Нанооксиды переходных металлов представляют интерес как для изучения изменения электронной структуры в наносостоянии, так и с точки зрения практического применения в качестве термо- и фотоэлектриков, катализаторов и т.д. Среди многочисленных методов получения нанооксидов интерес представляет пластическая деформация под давлением [1]. В изучении свойств полученных данным методом наносистем, характеризующихся высокой плотностью и широким разбросом размеров кристаллитов, эффективными являются методы рентгеновской и оптической спектроскопии [2,3], а также комбинационного рассеяния света (КРС).

В настоящей работе экспериментально исследовались спектры комбинационного рассеяния света нанокерамик широкозонного полупроводника  $\text{Cu}_2\text{O}$ , полученных из крупнозернистого порошка оксида меди путем сдвиговой деформации под давлением 10 ГПа. Согласно рентгеновским данным наноструктурированные образцы были однофазными с размером кристаллитов порядка 10-25 нм и имели плотность 99% от теоретической. Отмечено увеличение параметра решетки нанокерамики по сравнению с исходным оксидом из-за роста доли кислородных вакансий. Спектры КРС при разных температурах были получены на микроскоп-спектрометре Renishaw U1000 в неполяризованном свете на длине волны лазера 532 нм с мощностью пучка меньше 5 мВт.

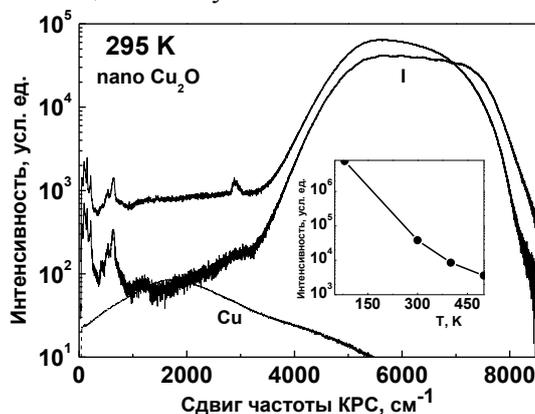


Рис. 1 Спектры КРС нанокерамик  $\text{Cu}_2\text{O}$  и чистой меди. На вставке - температурная зависимость амплитуды полосы I.

В области 50-500  $\text{cm}^{-1}$  в спектре нанокерамик, как и монокристаллов, наблюдается характерная серия КРС-активных мод слабой интенсивности. Однако в отличие от монокристаллов и пленок оксидов меди в нанокерамике  $\text{Cu}_2\text{O}$  впервые наблюдалась интенсивная размытая полоса I в длинноволновой области спектра 5000-8000  $\text{cm}^{-1}$  (740-800 нм) (Рис.1). Показано, что данная полоса линейно зависит от мощности монохроматического излучения (до 5 мВт) и обратно экспоненциально от температуры образца, что указывает на ее возможный экситонный характер. Отметим, что размерный эффект и сильная дефектность нанокерамик [3] существенно затрудняет анализ результатов. Вместе с тем из сравнения с данными для монокристаллов и пленок наблюдаемую полосу можно связать с интенсивной полосой люминесценции (~720 нм [4]), образованной излучательной рекомбинацией связанных экситонов, локализованных вблизи вакансий меди и кислорода. Данное предположение требует дополнительной проверки. Более детальное представление результатов работы и обоснование выводов будет сделано в докладе.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Спин» № 0120146330), при частичной поддержке гранта Президиума УрО РАН № 18-10-2-3.

### Литература

- [1] Б.А. Гижевский и др. // Петрология. 2012. Т.20, вып.4. С.351-366.
- [2] E.V. Mostovshchikova et al. // Sol. Stat. Phenomena. 2012. V.190, P.683-687.
- [3] Б.А. Гижевский и др. ЖЭТФ. 2006. Т. 129, вып.2. С.336-343.
- [4] S.V. Gastev et al. // Solid State Communications. 1982. V.42, No.5 P. 389-391.

## Исследование наноразмерного рутила в зависимости от параметров синтеза методом комбинационного рассеяния

А.П. Никитин<sup>1</sup>, Н.В. Шикина<sup>2</sup>, З.Р. Исмагилов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово,  
650000, пр. Советский, 18

<sup>2</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,  
630090, пр. Лаврентьева, 5

тел.: +7 (3842) 36-55-86, эл. почта: [NikitinAndreyP@yandex.ru](mailto:NikitinAndreyP@yandex.ru)

Диоксид титана обладает широкой областью применения: изготовление стекол, пьезокерамических компонентов и красителей, фотокатализ, волоконная оптика, медицина и др. Для ряда задач требуется синтезировать  $\text{TiO}_2$  с заданными параметрами: размер кристаллитов, удельная площадь поверхности. Наиболее термодинамически стабильной модификацией микроразмерного диоксида титана является рутил. Однако при переходе к наноразмерным или наноструктурированным системам наблюдается инверсия в фазовой стабильности диоксида титана, что связано с различием значений поверхностной энергии различных полиморфных модификаций диоксида титана. Синтез  $\text{TiO}_2$  в условиях, приводящих к образованию 3D структур с иерархической системой упаковки наноразмерных частиц, позволяет получать материал со стабильной фазой рутила и высокой удельной поверхностью. Размер кристаллитов, морфология и текстурные свойства нанорутила зависят от условий синтеза и дальнейшей термической обработки. Метод комбинационного рассеяния (КР) позволяет с высокой точностью идентифицировать фазовый состав образцов и определять размер кристаллитов.

В данной работе было исследовано влияние температуры синтеза и последующей термической обработки на фазовое состояние и размерные характеристики диоксида титана методом КР.

Наноразмерный диоксид титана (рутил) получали гидролизом тетраоксида титана в 0.5 М растворе соляной кислоты. Серия синтезов проводилась при заданных параметрах: температуре 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C и мольных соотношениях реагентов  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ti}^{4+}] = 39$ ,  $[\text{Cl}^-]/[\text{Ti}^{4+}] = 4.25$ . Образцы очищали от примесей, преимущественно от хлорид-ионов, диализом против дистиллированной воды, и сушили на воздухе. Образец, синтезированный при 90°C прокачивали при 100, 300, 500, 700 и 1000°C.

В спектрах КР рутил имеет три активные моды: 145 $A_{1g}$ , 447 $E_g$ , 612 $B_{1g}$ . Также совместно с вышеупомянутыми модами в спектре проявляется пик ~240  $\text{cm}^{-1}$ , который может быть отнесен к составному колебанию. Увеличение температуры синтеза рутила с 50°C до 90°C приводит к увеличению размеров кристаллитов, о чем говорит уменьшение полуширины  $E_g$ -пика с 65  $\text{cm}^{-1}$  до 49  $\text{cm}^{-1}$ , положение пиков при этом не изменяется. Согласно данным РФА повышение температуры синтеза практически не влияет на размер кристаллитов. Однако изменяется морфология образцов, происходит увеличение длины нитей рутила (первый уровень упаковки кристаллитов), увеличивается плотность вероподобных агрегатов (второй уровень упаковки) и размер 3D-частиц (данные методов ПЭМ и СЭМ). Вероятно, метод КР более чувствителен к изменениям размеров частиц на всех уровнях их упаковки по сравнению с методом РФА.

Прокаливание рутила в интервале 100-1000°C приводит к увеличению размера кристаллитов – полуширины всех основных пиков уменьшаются и в спектрах начинает проявляться  $A_{1g}$ -пик. Положение  $B_{1g}$ -пика при температурной обработке остается неизменным, в то время как составное колебание смещается в красную область с 239  $\text{cm}^{-1}$  до 231  $\text{cm}^{-1}$ , а  $E_g$ -пик в синюю с 437  $\text{cm}^{-1}$  до 444  $\text{cm}^{-1}$ . Стоит отметить, что если за основу характеристики вещества брать положение и полуширину спектральной линии, то после 700 °C никаких изменений не происходит. Полученные данные хорошо согласуются с данными РФА метода, согласно которым повышение температуры прокачивания от 100 до 700°C приводит к увеличению размеров кристаллитов по всем кристаллографическим направлениям. После прокачивания при 700°C размер кристаллитов составляет более 1000 Å и дальнейшее повышение температуры до 1000°C уже не приводит к изменению их размеров.

Таким образом, метод КР является важным инструментом для исследования фазовых и размерных характеристик образцов, позволяющий дополнять результаты исследований других физико-химических методов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0004). Проект V.45.3.4 - Развитие научных основ приготовления оксидных систем с заданными свойствами и катализаторов на их основе.

# Комбинационное рассеяние света в наноматериалах на основе синтетических опалов и нанокристаллических фаз активных диэлектриков

В.Н. Моисеенко<sup>1</sup>, М.П. Дергачёв<sup>1</sup>, Б. Абу Сал<sup>2</sup>, Rudolf Holze<sup>3</sup>, А.В. Евчик<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара,  
49010, пр. Гагарина, 72, Днепр, Украина

<sup>2</sup>Applied Physics Department, Tafila Technical University, P.O. Box 40, Al-Eis 66141, Tafila, Jordan

<sup>3</sup>Chemnitz Technical University, Institute of Chemistry, D-09111 Chemnitz, HO 943/23-1, Germany  
тел.: +38 (056) 734-9822, факс: +38 (056) 734-9841, эл. почта: [derhachov\\_mp@dnu.dp.ua](mailto:derhachov_mp@dnu.dp.ua)

Создание и исследование оптических свойств новых материалов на основе синтетических опалов и кристаллов активных диэлектриков представляет фундаментальный интерес как с точки зрения оптики фотонных кристаллов, так и физики низкоразмерных систем. Особый интерес с практической точки зрения вызывают 3D-периодические структуры нанокристаллов активных диэлектриков, обладающих одновременно нелинейно-оптическими и фотонно-кристаллическими свойствами, а значит, и новыми возможностями управления световыми потоками.

Работа посвящена созданию и изучению спектров комбинационного рассеяния света (КРС) новых наноматериалов на основе синтетических опалов и нанокристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_{20}$ ,  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ , обладающих значительными электрооптическими, фоторефрактивными, акустооптическими и пьезооптическими свойствами.

Заполнение пор опалов с диаметром глобул 300 нм проводилось путем их пропитки расплавом соответствующих монокристаллов под действием капиллярных сил. Для всех образцов наноматериалов наблюдалось смещение максимума полосы брэгговского отражения в длинноволновую область спектра вследствие увеличения эффективной диэлектрической проницаемости. Регистрация спектров КРС осуществлялась в геометрии «на отражение» с помощью модифицированного лазерного спектрометра на основе двойного монохроматора ДФС-12, а также с помощью конфокального рамановского микроскопа LabRamHR800 (HORIBA Scientific, JobinYvon). Спектры возбуждались непрерывным лазерным излучением с длинами волн 532 нм и 514.5 нм.

Во всех случаях измеренные спектры КРС соответствовали кристаллическому фазовому состоянию вводимого вещества в порах опаловой матрицы. Сравнение измеренных спектров КРС наноматериалов со спектрами поликристаллических порошков и монокристаллов позволило выявить ряд новых полос в спектрах наноконкомпозитов. Установлено, что новые полосы в наноконкомпозитах опал- $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , обусловлены формированием в порах опала в процессе нанокристаллизации ортосиликата висмута  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . Этот факт подтверждается результатами проведенного рентгенофазового анализа. Новые полосы для наноконкомпозита опал- $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  (указаны стрелками на рис. 1) соответствуют  $\alpha$ -кристогалиту, а для наноконкомпозита опал- $\text{TeO}_2$  связаны с формированием в порах опала метастабильной фазы  $\gamma$ - $\text{TeO}_2$ . В то же время, в наноконкомпозитах опал- $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$  и опал- $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  новых полос не наблюдалось, но изменялись параметры спектральных составляющих.

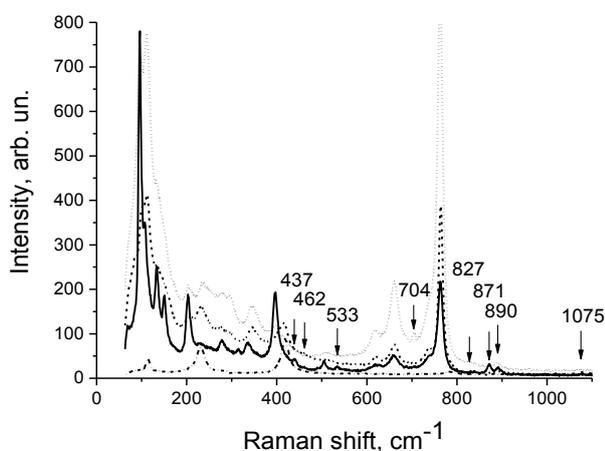


Рис. 1. Спектры КРС наноконкомпозита опал- $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ , измеренные в различных точках поверхности (111) образца.

Кроме того, выявлены заметные отличия в интенсивностях полос в спектрах КРС, измеренных из различных точек поверхности (111) образцов наноконкомпозитов (рис. 1). Указанные изменения могут быть связаны как с неоднородным заполнением структуры опаловой матрицы, вследствие наличия в ней поверхностных и объемных дефектов, так и локализацией на них поля возбуждающего излучения, а также эффектами структурной фокусировки света.

## Multiband resonant Raman scattering

**B.H. Bairamov**<sup>1</sup>, V.V. Toporov<sup>1</sup>, F.B. Bayramov<sup>2</sup>, J. Holmi<sup>3</sup>, H. Lipsanen<sup>3</sup>, V.P. Popov<sup>4</sup>, I.N. Kuprianov<sup>5</sup>, Yu.N. Pal'anov<sup>5</sup>, D. Braukmann<sup>6</sup>, J. Debus<sup>6</sup>, D.R. Yakovlev<sup>6</sup>, M. Bayer<sup>6</sup>

<sup>1</sup>*Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 194021 Russia*

<sup>2</sup>*Saint Petersburg Academic University – Nanotechnology Research and Education Center, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 194021 Russia*

<sup>2</sup>*Aalto University, Department of Micro- and Nanosciences, Micronova, FI-00076, Aalto, Finland*

<sup>4</sup>*Rzhanov Institute of Semiconductor Physics Novosibirsk, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk 630090, Russia,*

<sup>5</sup>*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk 630090, Russia*

<sup>6</sup>*Experimentelle Physik 2, Technische Universität Dortmund, D-44227 Dortmund, Germany  
Tel: +7 (812) 292-7140, fax: +7 (812) 297-1017, e-mail: [bairamov@mail.ioffe.ru](mailto:bairamov@mail.ioffe.ru)*

In contrast to the conventionally studied two-band resonant enhancement of the Raman scattering intensity in semiconductors (see, e.g., [1]), the phenomenon of multiband resonant enhancement of light scattering was first theoretically predicted and experimentally detected for Mandelstam–Brillouin light scattering by acoustic phonons on the example of ZnSe crystals [2-5]. The developed multiband resonant inelastic light scattering theory that take into account the deformation-potential interaction for the electron-phonon coupling by the intra- and inter-band transitions with discrete and continuous exciton states involving the conduction band and different valence bands of heavy and light holes as well as split-off bands has been demonstrated. The multiband resonance enhancement of the light scattering intensity was also detected for the Raman scattering from the optical phonons [6]. The developed approaches of the multiband resonant light scattering [2-7] were used by Cantarero et al. [7,8] to revise their previously published theoretical and experimental results for a number of II–VI and III–V semiconductors.

Since then the decisive role of the multiband resonant Raman scattering was shown for many semiconductor materials and low-dimensional structures including quantum dots systems. We will present results of systematic investigations by means of the multiband resonant Raman light scattering from optical phonons and electronic excitations in an ensemble of NV centers in [100] diamond. Highly efficient increase of the Raman scattering and visible photoluminescence intensity by both zero-phonon lines (ZPLs): for the neutral NV<sup>0</sup> centre with the ZPL at ~ 575.468 nm at RT and for the other negatively charged NV<sup>-</sup> centre with a ZPL at ~ 637.874 nm are RT (636.928 at T=77 K) as well as for their phonon side bands distributed in a wide spectral range are demonstrated. The polarized resonant inelastic light scattering and photoluminescence techniques were used to study electron-phonon interactions in single crystal diamond and effects of creating high-density ensembles of centers caused by the electron irradiation and ion implantation followed by sufficient high temperature annealing. We observe energy transfer processes between neutral NV<sup>0</sup> and the negatively charged NV<sup>-</sup> centers. Resonant excitation of the NV<sup>0</sup> center at 2.156 eV leads to a strong increase in the NV<sup>-</sup> ZPL emission at 1.946 eV. Observation of unexpected resonant optical emission from the nitrogen doped diamond with the both neutral and the negatively charged NV centers also shows appearance of a good additional experimental model for the verification of the multiband resonance enhancement of the intensity of the secondary radiation.

### *Литература*

- [1] Light Scattering in Solids, Topics in Applied Physics, Ed. by M. Cardona and G. Guntherodt (Springer, Berlin, Heidelberg, New York) 1974. 543.
- [2] B.H. Bairamov, A.V. Gol'tsev, E. Karaiamaki, R. Laikho, T. Levola, and V.V. Toporov, // Sov. Phys. Solid State V.25, 1983. P.739.
- [3] B.H. Bairamov, E. Karajamaki, R. Laiho, T. Levola, A.B. Gol'tsev, and V.V. Toporov, Phys. Rev. B V.29, 1984. P.4508.
- [4] B.H. Bairamov, A.B. Gol'tsev, V.V. Toporov, R. Laiho, and T. Levola, Phys. Rev. B. V.33, 1986. P.5875.
- [5] B.H. Bairamov, A.V. Gol'tsev, V.V. Toporov, R.T. Phillips, R. Laikho, and K. Dettmer, Solid State Phys. V.40, 1998 P.864.
- [6] B.H. Bairamov, N.V. Lichkova, A.V. Gol'tsev, V.D. Timofeev, and V.V. Toporov, Sov. Phys. Solid State V.29, 1987. P.244.
- [7] Cantarero, C. Trallero\_Giner, and M. Cardona, Phys. Rev. B. 1989. V.39, P.8388.
- [8] Trallero\_Giner and K. Syassen, Phys. Status Solidi B. 2010. V.247, P.182.

## Комбинационное рассеяние света в допированных углеродных наноструктурах

Е.Д. Образцова, А.А. Тонких, Т.В. Еремин, П.А. Образцов, М.Г. Рыбин, П.В. Федотов, В.А. Еремина

*Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
119991, Москва, ул. Вавилова, 38*

тел: +7 (906) 097 3331, эл. почта: [elobr@kapella.gpi.ru](mailto:elobr@kapella.gpi.ru)

Нековалентное легирование является перспективным способом достижения высокой концентрации допанта в углеродных нанотрубках или графене [1-3]. При этом кристаллическая структура материала сохраняется, а оптическая прозрачность увеличивается. В нашей работе легирование осуществлялось CuCl из газовой фазы при температуре 220° С. Уровень легирования увеличивался с увеличением времени обработки и достигал насыщения через 12 часов. Оценка величины легирования производилась методом комбинационного рассеяния (КР) света. Легирование приводило к измерению двух параметров в спектре: частотного положения тангенциальной моды (в исходном состоянии сдвиг составлял 1592 см<sup>-1</sup> – для нанотрубок и 1582 см<sup>-1</sup> - для графена) (Рис. 1) и частотного положения и полуширины двухфононной полосы (2650 см<sup>-1</sup>). Анализ их поведения в зависимости от температуры позволил разделить вклады допирования и механического напряжения в модификацию спектров КР. По спектрам оптического поглощения света было оценено, что сдвиг уровня Ферми достиг 1 эВ. Электрофизические измерения продемонстрировали низкое поверхностное электрическое сопротивление и высокую оптическую прозрачность легированных пленок, подтверждая высокий потенциал такого материала для использования в оптоэлектронике.

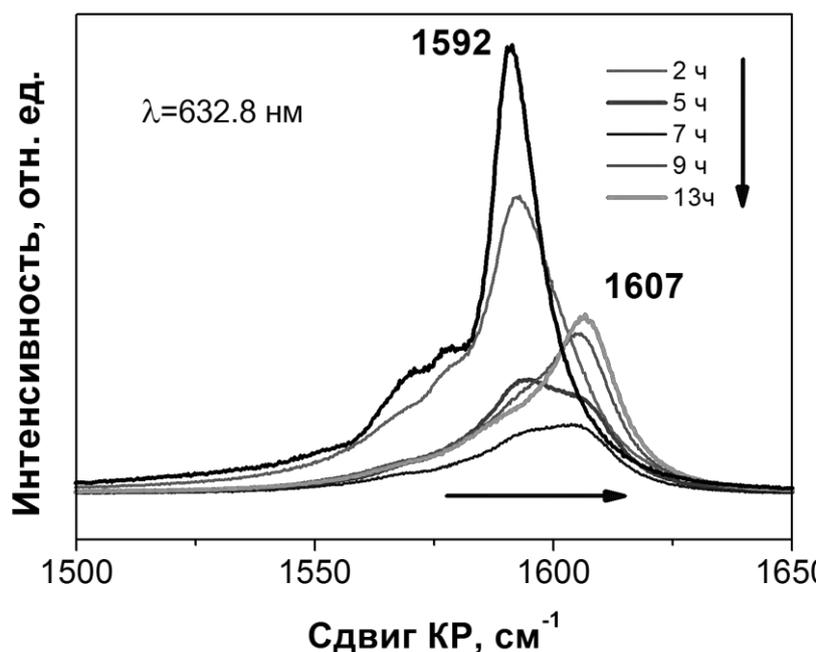


Рис.1. Изменение положения тангенциальной моды в спектре КР одностенных углеродных нанотрубок в зависимости от времени процесса допирования

Авторы благодарны за финансовую поддержку в рамках проектов РФФИ 16-02-00979 , 17-302-50008 и проекта РНФ -17-72-10303.

### Литература

- [1] V.I. Tsebro et al. , Phys. Rev. B 94 (2016) 245438.
- [2] M.G. Rybin et al., Appl. Phys. Lett. 112 (2018) 033107 (1-3).
- [3] T.V. Eremin et al., Phys. Stat. Sol. B 255 (2018) 1700272.

# Исследование теплового воздействия лазерного излучения на структуру многостенных углеродных нанотрубок методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

К.А. Букунов<sup>1,2</sup>, Н.Г. Чеченин<sup>2</sup>

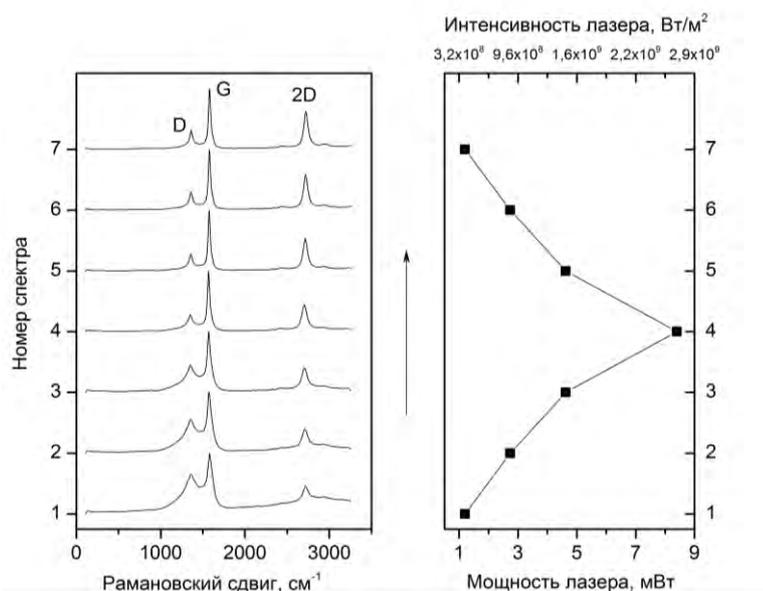
<sup>1</sup> МГУ им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Москва, 119234, Ленинские горы, 1

<sup>2</sup> НИИЯФ МГУ им. Д.В.Скобелева, Москва, 119234, Ленинские горы, 1

тел.: +7 (495) 939-2453, эл. почта: [bukunov.kirill@physics.msu.ru](mailto:bukunov.kirill@physics.msu.ru)

Массивы вертикально ориентированных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), полученные методом пиролитического газофазного осаждения, были исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Ввиду уникальности, как объёмного наноматериала, и возможности прикладного использования, массивы вертикально ориентированных МУНТ являются перспективным объектом для инновационных технологий. В связи с этим особую важность имеет развитие методов получения массивов МУНТ с высокой степенью упорядоченности структуры, а также методов неразрушающего контроля их свойств на микроуровне.

При исследовании материалов методом спектроскопии КРС, как правило, используют источники возбуждающего излучения относительно малых интенсивностей, чтобы исключить эффект локального нагрева образца. Однако анализ поведения системы, намеренно подверженной локальному нагреву от источника возбуждающего излучения, может дать дополнительную информацию о ее тепловых свойствах. В данной работе было проведено исследование влияния интенсивности лазерного излучения на спектры КРС МУНТ. Разложение спектров на компоненты и последующий анализ их зависимостей от интенсивности возбуждающего лазерного излучения, а также анализ



взаимокорреляций параметров компонент в совокупности с моделированием процесса теплопереноса позволил оценить локальные значения тепловых характеристик МУНТ. Благодаря тому, что метод спектроскопии КРС чувствителен к наличию дефектов в структуре sp<sup>2</sup>-углеродных материалов, обсуждается связь локальных тепловых характеристик с выявленным распределением дефектности структуры массивов вертикально ориентированных МУНТ вдоль направления их роста.

В работе также обсуждается выявленный эффект необратимой

локальной модификации структуры МУНТ при лазерном воздействии, снижающий дефектность структуры. Для данного эффекта установлена зависимость критического значения интенсивности лазера от расположения локальной пространственной области на поверхности массивов вдоль направления их роста. Обсуждаются особенности механизма локального теплового воздействия лазерного излучения.

Данные, полученные в результате исследования, могут быть полезными как в развитии фундаментальных представлений о механизме переноса тепла в массивах МУНТ, так и в практических приложениях использования массивов МУНТ в качестве компонента нанокомпозитов для термоинтерфейсов.

# Исследование углерод-углеродных композиционных материалов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

А.В. Находнова, Е.А. Данилов, Д.В. Пономарева, Е.И. Тимошук  
 АО «НИИГрафит», 111524, Москва, Электродная д.2  
 тел: +7 (495) 278-0008, эл. почта: [anikolaeva@niigrafit.org](mailto:anikolaeva@niigrafit.org)

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), представляющие собой гетерогенную структуру, состоящую из армирующих волокон, углеродной матрицы и пор, благодаря сочетанию низкой плотности с уникальными механическими и термическими свойствами находят эффективное применение во многих отраслях машиностроения.

Исследуемый УУКМ был получен путем жидкофазной пропитки углеродного волокна (УВ) углеродсодержащим связующим с последующей карбонизацией композита в инертной атмосфере. Спектры комбинационного рассеяния регистрировались со шлифованной поверхности УУКМ в широком спектральном диапазоне  $900-3000\text{ см}^{-1}$  с помощью конфокального рамановского микроспектрометра Renishaw inVia Reflex. Мощность лазерного излучения 5 мВт. Возбуждающей служила линия 532 нм твердотельного Nd:YAG-лазера с диодной накачкой. Обработка полученных данных проводилась с помощью программы WiRE inVia и MS Excel.

Характерной особенностью всех спектров КР углеродных материалов является наличие в них G (graphite) полосы на частоте  $\sim 1580 \pm 5\text{ см}^{-1}$ , которая обусловлена колебаниями атомов углерода в плоскости графенового слоя. [1].

Другой особенностью КР-спектров углеродных материалов является наличие D-полосы (disorder, defects) в области  $\sim 1350\text{ см}^{-1}$ , которая часто появляется в поликристаллических образцах графита. Происхождение колебаний этой моды связывают с нарушением симметрии идеального графитового слоя, с  $sp^2$ -гибридизацией атомов углерода за счет конечных размеров кристаллитов, разупорядоченности и разного рода дефектов [2,3].

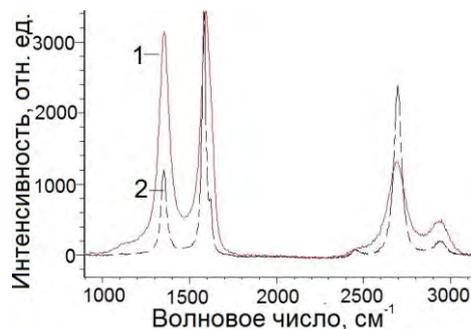


Рис. 1. Спектры КР УВ (1) и углеродной матрицы (2), составляющих УУКМ

В спектрах КР графитированных материалов также наблюдается полоса при  $\sim 2700\text{ см}^{-1}$ , которая представляет собой пик рассеяния второго порядка, соответствующее пику D. В современной литературе эту полосу называют 2D.

Профили КР-спектров для углеродного волокна и матрицы представлены на рис. 1. Видно, что каждый компонент УУКМ имеет свой специфический спектр КР, характеризующийся параметрами первого и второго порядков (см. табл. 1). Отличительной особенностью спектра КР для УВ является гораздо большее значение  $I_D/I_G$  (0,94) по сравнению с углеродом матрицы (0,63). По соотношению интенсивностей  $I_{2D}/I_G$  можно судить о размерах кристаллитов в материале и упорядоченности структуры. Значение этого параметра в случае матричного компонента в 2 раза больше, чем в случае УВ компонента. Небольшие значения параметра  $I_D/I_G$  и полуширины на полувысоте для полос D и G свидетельствуют о высокой степени упорядоченности углерода матрицы.

Таблица 1. Параметры спектров КР углеродных компонентов, составляющих УУКМ

Компонент	Волновое число, $\text{см}^{-1}$			Полуширина на полувысоте, $\text{см}^{-1}$			$I_D/I_G$	$I_{2D}/I_G$
	D	G	2D	D	G	2D		
УВ	1352	1594	2696	73	74	128	0,94	0,65
Матрица	1348	1581	2696	35	28	51	0,63	1,41

Из полученного исследования можно сделать вывод, что метод КР-спектроскопии является локальным, а также чувствительным к дефектам графитовых структур, что дает возможность устанавливать с его помощью микроструктурные отличия компонентов, составляющих УУКМ.

## Литература

- [1] А.Ю. Толбин / Неорган. Матер. 2012ю Т. 48. № 12. С. 1331-1339.
- [2] М.А. Pimenta et al. / Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V.9. P. 1276-1291.
- [3] M.S. Dresselhaus / Annu.rev. Condens. Matter Phys. 2010. V. 1. P. 89-108.

# Атомная структура, морфология и рассеяние света в пленках линейно-цепочечного углерода

Е.А. Бунтов<sup>1</sup>, А.Ф. Зацепин<sup>1</sup>, Д.А. Бокизода<sup>1</sup>, Ю.В. Щапова<sup>2</sup>, А.В. Касьянова<sup>1</sup>, И.В. Тимошенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, 620002, Мира 19

<sup>2</sup> Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого, г. Екатеринбург, 620016, Академика Вонсовского, 15

тел: +7 (343) 375-4692, эл. почта: [e.a.buntov@urfu.ru](mailto:e.a.buntov@urfu.ru)

Карбин или линейно-цепочечный углерод является наиболее интригующей и наименее исследованной одномерной аллотропной формой углерода. Макроскопические кристаллы карбина до сих пор не синтезированы благодаря низкой стабильности углеродных цепей. В то же время его аналог – ЛЦУ – может быть нанесен в виде стабильной пленки толщиной в сотни нанометров [1]. Одной из проблем, возникающих при синтезе ЛЦУ, является отсутствие техники быстрой аттестации, подтверждающей структуру нового материала. В то же время метод комбинационного рассеяния способен обнаруживать углеродные цепи и отражает их структурные особенности [2,3].

Одной из возможных отличительных черт пленок линейно-цепочечного углерода от других углеродных материалов может являться наличие характерных полос комбинационного рассеяния вблизи частот 1950–2300 см<sup>-1</sup>. В данной работе исследовались спектры комбинационного рассеяния нескольких участков пленки ЛЦУ для определения распределения интенсивности пика вблизи заданных частот по поверхности. Было проведено картирование участка поверхности образца ЛЦУ толщиной 2000 Å на медной подложке. Результаты картирования показали, что на поверхности пленки наблюдаются участки с разными интенсивностями пика (рис. 1).

Вблизи частот 1900 - 2300 см<sup>-1</sup> можно выделить несколько широких полос. Пики 2130 и 1940 см<sup>-1</sup> могут быть связаны с частотами колебаний связи С-С в полииновой и поликумуленовой цепочках, соответственно. Картирование интенсивностей КРС показало, что цепочки углерода покрывают поверхность подложки неравномерно. Данный факт подтверждается результатами компьютерного моделирования: пленки ЛЦУ хорошо растут лишь на определенных гранях поликристаллической медной подложки.

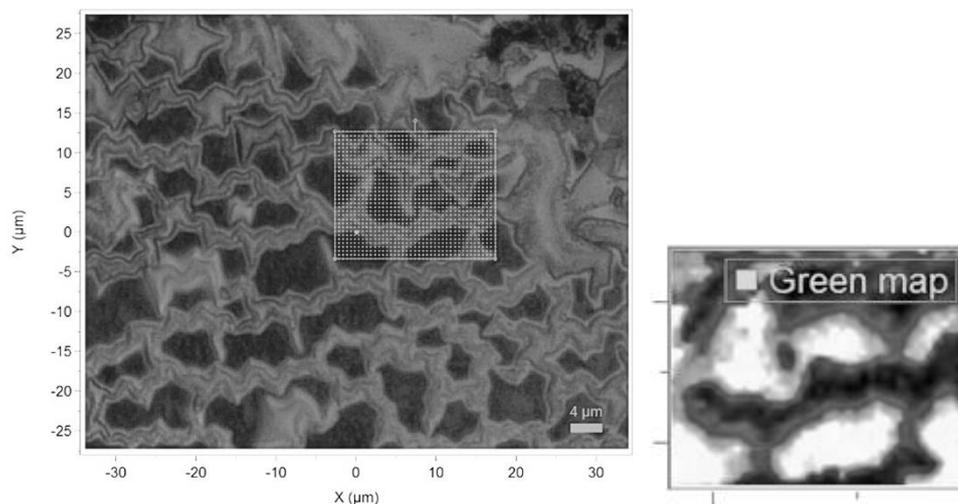


Рис. 1. Слева: оптическое изображение поверхности и прямоугольный участок картирования размером ~10 x 15 мкм, зеленым показаны точки сбора спектров. Справа: карта распределения интенсивности КРС в области 2100 см<sup>-1</sup>.

## Литература

- [1] V. Babaev, M. Guseva, V. Khvostov, et al. Carbon Material with Highly Ordered Linear-Chain Structure, in "POLYNYNES - Synthesis, Properties, Applications", edr. F. Cataldo (CRC press, USA, 2005) pp.219-252.
- [2] A.C. Ferrari, J. Robertson. Philos. Trans. R. Soc. Lond. A 362 (2004) 2477-2512.
- [3] E.A. Buntov, A.F. Zatsepin, M.B. Guseva, Y.S. Ponosov. Carbon 117 (2017) 271-278.

## Влияние окружения на спектры КР основных компонентов природного газа

Д.В. Петров<sup>1,2</sup>, И.И. Матросов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Томск,  
634055, Академический, 10/3*

<sup>2</sup> *НИ ТГУ, Томск, 634050, Ленина, 36*

*тел: +7 (3822) 493-185, эл. почта: [dpetrov@imces.ru](mailto:dpetrov@imces.ru)*

Многие годы считалось, что спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света не приемлема для диагностики состава газовых сред, ввиду слабости сигналов КР. Однако, ввиду появления в последнее время высокочувствительных многоканальных фотоприемников, а также мощных малогабаритных лазеров, создание КР-газоанализаторов стало вполне реальной задачей. Одним из наиболее перспективных направлений КР-газоанализа является диагностика состава природного газа (ПГ). Основными преимуществами данного метода перед существующими аналогами являются отсутствие расходных материалов, высокая точность, быстродействие, а также возможность одновременной диагностики любых молекулярных компонентов с помощью одного лазера с фиксированной длиной волны. Помимо метана, содержание которого может достигать ~95%, в состав ПГ входят его гомологи (этан, пропан, бутаны, пентаны и т.д.), а также неуглеводородные соединения, такие как азот, водород и диоксид углерода. Содержание этих компонентов в ПГ неодинаково для различных месторождений, поэтому его энергетическая и химическая ценность может сильно различаться. В связи с этим, определение компонентного состава ПГ имеет большое значение как для покупателей газа, так и его поставщика.

На сегодняшний день экспериментально подтвержденная пороговая чувствительность метода КР-газоанализа при диагностике ПГ на оборудовании разрабатываемом в ИМКЭС СО РАН составляет 0,005 % [1]. В свою очередь для повышения точности данного метода необходимы данные касающиеся изменения спектров КР основных компонентов ПГ в зависимости от условий в которых они находятся непосредственно в анализируемой пробе ПГ.

Проведенные исследования влияния температуры в диапазоне 293-313 К и давления в диапазоне 1-55 атм [2] на основные колебательно-вращательные полосы спектра КР метана расположенные в диапазоне 200-3800 см<sup>-1</sup> показали, что спектр КР метана значительно изменяется в данных условиях. В частности имеют место сдвиги полос  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  и  $2\nu_4$ , изменение полуширин  $\nu_2$  и  $\nu_3$ , а также изменение относительных интенсивностей обертонов  $2\nu_2$  и  $2\nu_4$ , которые находятся в Ферми-резонансе с  $\nu_1$ . Помимо этого установлено, что на спектральные характеристики данных полос влияет состав среды в которой находятся анализируемые молекулы метана [3].

Также установлено, что в среде метана спектральные характеристики чисто вращательных линий водорода изменяются пренебрежимо мало, в то время как Q-ветви Ферми-дублета диоксида углерода  $\nu_1/2\nu_2$  сужаются, а частотные сдвиги его высокочастотного компонента и полосы  $\nu_1$  азота уменьшаются [4]. Помимо этого, в данных условиях отношение интенсивностей Q-ветви Ферми-дублета диоксида углерода изменяется пропорционально концентрации окружающих молекул метана. Также в среде метана спектры КР этана, пропана, н-бутанов, изо-бутана, н-пентана и изо-пентана существенно изменяются в области 2700-3100 см<sup>-1</sup>, где расположены фундаментальные полосы соответствующие валентным колебаниям С-Н, а также обертоны деформационных полос. В свою очередь, диапазон 300-1600 см<sup>-1</sup>, где располагаются валентные колебания С-С, а также деформационные колебания групп СН<sub>2</sub>, СН<sub>3</sub> и С-С-С является более пригодным для проведения аналитических оценок состава ПГ, ввиду большей стабильности спектральных характеристик данных полос. Комплекс полученных данных позволит повысить точность методики КР-газоанализа ПГ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-60111 мол\_а\_дк.

### *Литература*

- [1] М.А. Булдаков и др. // Опт. журн. 2013. Т.80. №7. С. 27-32.
- [2] D.V. Petrov // J. Raman Spectrosc. 2017. V. 48. N. 11. P. 1426-1431.
- [3] D.V. Petrov // Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2018. V. 191. P. 573-578.
- [4] Д.В. Петров и др. // Опт. спектроск. 2018. Т. 124. № 1. С. 12-15.

## Сравнительное исследование углеродных наноматериалов методом комбинационного рассеяния с различной длиной волны возбуждения

А.П. Никитин<sup>1</sup>, В.Ю. Малышева<sup>1</sup>, О.Ю. Подъячева<sup>2</sup>, З.Р. Исмагилов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово,  
650000, пр. Советский, 18

<sup>2</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,  
630090, пр. Лаврентьева, 5

тел.: +7 (3842) 36-55-86, эл. почта: [v23091@mail.ru](mailto:v23091@mail.ru)

С момента создания фуллерена, их исследования стали одним из самых интенсивно развивающихся направлений в химии и нанотехнологии. В более общем смысле, внимание ученых привлекли углеродные наноматериалы (УНМ), способные найти применение в катализе, нанoeлектронике, нанофотонике, создании новых функциональных композитных материалов и других прикладных задачах. Синтезируемые и исследуемые в настоящее время одномерные УНМ могут быть разделены на углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ). УНТ обладают высокой удельной поверхностью в отношении к объему из-за внутренних полостей, а в УНВ края графитовых плоскостей выходят на внешнюю поверхность. Метод комбинационного рассеяния (КР) обладает максимальной чувствительностью к симметричным колебаниям, в результате которого не изменяется дипольный момент. Ковалентные С-С связи высокосимметричных УНМ полностью отвечают данному требованию, поэтому КР спектроскопия способна обнаруживать незначительные изменения в их структуре.

В данной работе исследовались стопочные УНВ, многостенные УНТ и МУНТ, подвергнутые озонлизу. Спектры КР регистрировались при возбуждении лазерами с длинами волн 457 нм, 514.5 нм, 633 нм и 785 нм.

Спектры КР для УНМ в основном характеризуются наличием двух полос первого порядка рассеяния:  $E_g$ -колебательными модами D ( $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ ) и G ( $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ ). D-пик ассоциируется с углерод-углеродным колебанием в  $sp^3$ -состоянии, G-пик – колебание С-С связей плоскости графена ( $sp^2$ -состояние). Основная характеристика, позволяющая сделать вывод о степени дефектности УНМ – отношение интенсивностей D и G пиков.

При повышении энергии кванта фотона возбуждающего света D-пик всех исследуемых УНМ смещается в красную область с одновременным увеличением интенсивности. Интенсивность G-полосы УНТ сильно уменьшается, а пик смещается в синюю область. Для УНВ изменение длины волны возбуждения никак не сказалось на положении G-пика.

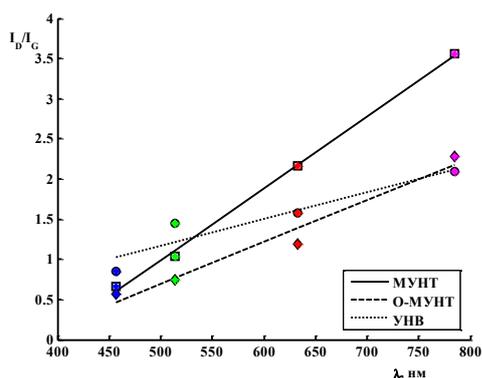


Рисунок 1. Зависимости параметра  $I_D/I_G$  от длины волны возбуждающего излучения.

Для анализа дефектности структур УНМ и влияния длины волны возбуждения на интенсивность и положение пиков, спектры КР раскладывались на компоненты проводили с использованием комбинации функций Лоренца и Гаусса, с долей Лоренца не превышающей 0.85.

При всех видах возбуждения КР, параметр  $I_D/I_G$  для окисленных МУНТ меньше, чем для МУНТ перед озонлизом, что говорит об уменьшении доли  $sp^3$ -гибридизованного углерода в графитовых слоях МУНТ (рис.1). Увеличение длины волны лазерного излучения приводит к большему рассеянию света на колебаниях алмазоподобного углерода – соотношение  $I_D/I_G$  для МУНТ увеличивается.

Рост соотношения  $I_D/I_G$  для УНВ практически прекращается при переходе от зеленого к красному лазеру, что может свидетельствовать о структуре, изначально состоящей из малого числа дефектов, вклад которых в рассеяние при действии низкоэнергетических фотонов меньше, чем в случае МУНТ.

Авторы выражают благодарность ведущему специалисту российского отделения компании Renishaw К.В. Понкратову за помощь в проведение эксперимента.

# Probing light-matter interaction with Raman scattering of nanostructures

V. Poborchii<sup>1</sup>, A. Shklyayev<sup>2,3</sup>, L. Bolotov<sup>1</sup>, N. Uchida<sup>1</sup>, T. Tada<sup>1</sup>, P. Geshev<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> *Nanoelectronics Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba 305-8565, Japan*

<sup>2</sup> *Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS, Novosibirsk 630090, Russia*

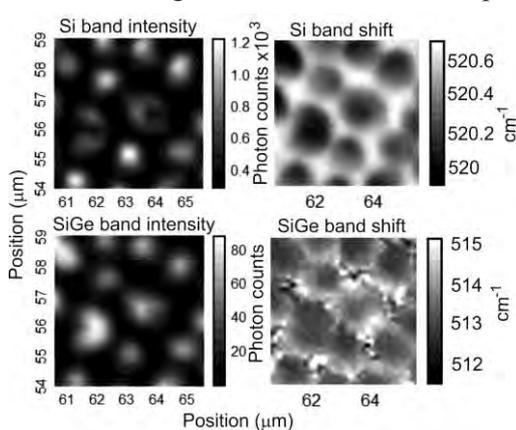
<sup>3</sup> *Novosibirsk State University, Novosibirsk 630090, Russia*

<sup>4</sup> *Institute of Thermophysics of the Russian Academy of Sciences, Lavrentyev Ave. 1*

e-mail: [Vladimir.p@aist.go.jp](mailto:Vladimir.p@aist.go.jp)

Raman scattering is an excellent tool for probing interaction of the light with Si, Ge and SiGe nanostructures. Variation of the laser excitation wavelength allows probing different penetration depths and examining direct-band-gap resonances corresponding to high refractive indexes  $n$  up to  $\sim 7$  in Si and  $n \sim 6$  in Ge. Recently, at the excitation wavelength  $\lambda = 364$  nm,  $> 10^2$  Raman signal enhancement compared to bulk Si was observed for  $12 \times 12$  nm<sup>2</sup> cross-section Si nanowires made of Si-on-insulator (SOI) [1]. Closely related effect, edge-enhanced Raman scattering, was demonstrated for Si stripes with rectangular cross-sections, the light was highly concentrated in the  $\sim 20$  nm size area at the stripe edge [2]. A  $\sim 5$ -fold Raman signal enhancement of 3-4 nm thick SOI films was obtained with the assistance of a constructive interference in the oxide layer at the same  $\lambda = 364$  nm [3]. Nearly 10-fold Raman enhancement of 2-4 nm thick Ge-on-oxide compared to bulk Ge was found at  $\lambda = 488$  nm, both reflectance reduction and electron quantum confinement contributing [4]. High  $n$  contrast with the oxide substrate and ambient environment played an important role in the observed effects.

Interesting results were obtained for high- $n$  SiGe island arrays fabricated on the high- $n$  Si substrate. The islands were grown as a result of Ge deposition on a heated up to  $\sim 900$  °C Si (100) surface due to dewetting



[5,6]. Raman measurements were made with the Nanofinder 30 system (Tokyo Instruments) equipped with a scanner, and 0.95 N.A. lens. The system allowed Raman mapping with the exposure time  $\sim 1$  sec per point. Raman spectra displayed two bands originated from Si substrate and SiGe islands. Raman intensity/shift maps of both bands in the  $5 \times 5$  μm<sup>2</sup> area are shown in the figure. The Si Raman band shift varying in the range  $519.9 - 520.7$  cm<sup>-1</sup> shows tensile stress under SiGe islands and compressive one between the islands. The SiGe Raman band shift  $511.5-515$  cm<sup>-1</sup> indicates Ge content variation in the range 8-13%. Optical constants of such low-Ge-content islands are nearly same as those of Si with  $n = 3.5-5.5$  in the visible - near-IR spectral range. Such high- $n$  particles are interesting for

Mie-resonance engineering [7]. Due to high  $n$  of the substrate, a Mie resonance leaking from islands to substrate occurs, which is important for applications in photo-detectors and solar cells. SiGe islands look as bright spots in both Si and SiGe Raman intensity maps. Such SiGe-island-induced substrate Raman signal enhancement reaches a factor of 4-5 under individual islands. The enhancement is observed at  $\lambda = 488, 561, 633$  and  $785$  nm with a maximal effect at  $\lambda = 633$  nm. Discrete dipole approximation [8] simulations show that the SiGe island lens-like shape is favorable for the light concentration in substrate via both near-field Mie-resonance leaking and far-field light focusing.

## References

- [1] V. Poborchii et al. // Phys. Rev. B 2011, V.83, 153412
- [2] V. Poborchii, T. Tada and T. Kanayama. // Appl. Phys. Lett. 2009. V.94, 131907
- [3] V. Poborchii et al. // J. Appl. Phys. 2012, V.112, 074317
- [4] V. Poborchii et al. // Appl. Phys. Lett. 2016. V.108, 083107
- [5] A. Shklyayev, A. E. Budazhapova, Appl. Surf. Sci. 2016. V.360, 1023
- [6] V. Poborchii et al. // Appl. Phys. Expr. 2017. V.10, 125501
- [7] A.I. Kuznetsov et al. // Science 2016. V.354, 2472
- [8] M. A. Yurkin and A. G. Hoekstra // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 2011. V.112, 2234

# Лазерно-индуцированный нагрев германиевых нанонитей при исследовании методом КРС

А.В. Павликов<sup>1,2</sup>, П.А. Форш<sup>1,2</sup>, И.М. Гаврилин<sup>3</sup>, Р.Л. Волков<sup>3</sup>, Н.И. Боргардт<sup>3</sup>, А.А. Дронов<sup>3</sup>,  
П.К. Кашкаров<sup>1,2</sup>, С.А. Гаврилов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва,  
199991, Ленинские горы, д.1, стр. 2

<sup>2</sup> НИЦ «Курчатовский институт», Москва, 123182, Площадь Курчатова, д.1

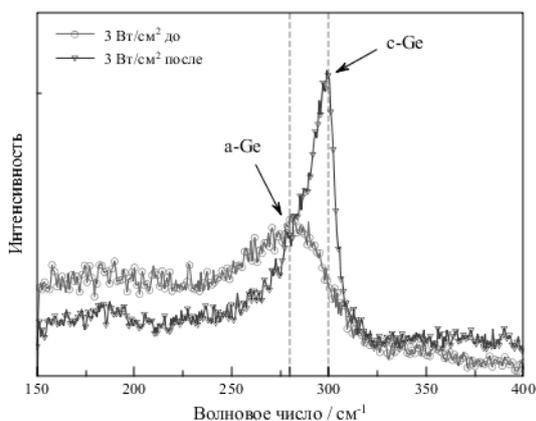
<sup>3</sup> Национальный исследовательский университет МИЭТ,  
124498, г. Москва, Зеленоград, площадь Шокина, дом 1

тел: +7 (495) 939-1875, факс: +7 (495) 939-1875, эл. почта: [pavlikov@physics.msu.ru](mailto:pavlikov@physics.msu.ru)

В данной работе обнаружен эффект нагрева нанонитей германия (GeNW) при их исследовании методом КРС. Измерения проводились на микрорамановской установке Horiba HR-800. Возбуждение сигнала производилось гелий-неоновым лазером ( $\lambda = 632.8$  нм) при различных интенсивностях от 3 Вт/см<sup>2</sup> до 3000 Вт/см<sup>2</sup>. GeNW были получены методом катодного осаждения из водных растворов при комнатной температуре с использованием наночастиц индия в качестве центров роста [1]. Данная методика получения GeNW отличается простотой оборудования и низкими энергозатратами по сравнению с газофазным осаждением. В литературе метод катодного осаждения из водных растворов получил краткое название ес-LLS метод [2].

## Основные результаты

1. Были получены массивы GeNW с разной толщиной слоя и разными средними диаметрами отдельных нанонитей. Были выполнены циклы измерений КРС с различной интенсивностью от 3 Вт/см<sup>2</sup> до 30 Вт/см<sup>2</sup> и в конце цикла вновь 3 Вт/см<sup>2</sup>. Показано, что возбуждение столь малыми интенсивностями позволяет зарегистрировать сигнал КРС, но приводит к необратимым изменениям в структуре. Анализ формы спектров КРС показал, что нити, исходно имеющие аморфную структуру, под действием возбуждающего излучения нагреваются и кристаллизуются (см. рис.).



2. Более интенсивное возбуждение GeNW приводит к обратимому сдвигу линии КРС, характерной для с-Ge. Облученные лазером участки оплавляются, что подтверждается данными микроскопии. Для объяснения данного явления предложена гипотеза эффективного поглощения возбуждающего излучения и низкая теплопроводность слоя GeNW, который теплоизолирован от подложки.

3. Для проверки данной гипотезы образцы GeNW были подвергнуты вакуумному отжигу под лампой в печи EVO VAC 34 Angstrom Engineering. Выполненные циклы КРС измерений отожженных образцов показали, что слои GeNW имеют исходно кристаллическую структуру. Возбуждение КРС

интенсивностями до 30 Вт/см<sup>2</sup> приводит к обратимому сдвигу линии в спектре, который также вызван лазерно-индуцированным нагревом нитей.

4. Главным результатом работы является демонстрация того, что исследование наноструктур, в частности GeNW может сопровождаться существенным нагревом исследуемого объекта, даже при малых интенсивностях возбуждения.

## Литература

[1] I.M. Gavrilin et al. // Semiconductors. 2017. V. 51, Issue 8. P. 1067-1071.

[2] J. Gu, et al. // NanoLett. 2012. V. 12. Issue 9. P. 4617-4623.

## Расщепление моды оптических фононов в нанокристаллах InSb, ионно-синтезированных в пленках SiO<sub>2</sub>

И.Е. Тыщенко, В.А. Володин, В.П. Попов

*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, Новосибирск,*

*630090, пр. ак. Лаврентьева, 13*

*тел: +7 (383) 333-2493, факс: +7 (383) 333-2771, эл. почта: [tys@isp.nsc.ru](mailto:tys@isp.nsc.ru)*

Повышенный интерес к изучению свойств оптических фононов, локализованных в полярных кристаллах InSb с пониженной размерностью, обусловлен открывающимися возможностями использования таких кристаллов в современной кремниевой технологии с целью создания оптической связи на кремнии для увеличения быстродействия микропроцессоров и уменьшения тепловыделения за счет снижения потребляемой мощности. Локализация оптических фононов в кристаллах с пониженной размерностью может оказывать влияние на оптические и электрические свойства нанокристаллов, а также на спектры комбинационного рассеяния света. Эти свойства зависят от метода создания нанокристаллов. В данной работе экспериментально изучены моды оптических фононов, локализованных в сферических нанокристаллах InSb, ионно синтезированных в пленках оксида кремния.

В экспериментах ионы In<sup>+</sup> и Sb<sup>+</sup> с энергией 200 кэВ дозой  $8 \times 10^{15}$  см<sup>-2</sup> были имплантированы в пленки SiO<sub>2</sub>, термически выращенные на подложках монокристаллического кремния. Последующий высокотемпературный отжиг проводился при температуре 500-1100 °С. С целью предотвращения выхода индия из плёнки SiO<sub>2</sub> при отжиге, плёнки SiO<sub>2</sub> были закрыты слоем монокристаллического Si, созданным методом водородно-индуцированного переноса. Полученные образцы были исследованы с помощью методов комбинационного рассеяния света (КРС), высокоразрешающей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Обнаружено, что, начиная с температуры отжига 800° С, в пленках оксида кремния формируются нанокристаллы сферической формы, размеры и распределение которых изменяются с увеличением температуры отжига. В спектрах КРС при этом наблюдается рассеяние на частотах 187 см<sup>-1</sup> и 195 см<sup>-1</sup>. Наблюдаемые частоты близки к частотам продольного и поперечного фононов в кристаллическом InSb, но смещены в высокочастотную область на 4.3 и 7.3 см<sup>-1</sup> соответственно. Расщепление TO-LO моды оптических колебаний составляет 8 см<sup>-1</sup>, что на 3 см<sup>-1</sup> меньше, чем в монокристаллах InSb. В качестве причин наблюдаемых смещений частот рассматриваются квантово-размерный эффект, напряжения в ионно-синтезированных нанокристаллах и влияние фононов, локализованных на границе раздела между нанокристаллом InSb и окружающей матрицей оксида кремния.

В рамках модели локализации фононов были рассчитаны спектры КРС сферических нанокристаллов InSb в зависимости от их размера. Показано, что с ростом размеров нанокристаллов больше 10 нм, частоты LO и TO колебаний становятся сопоставимыми с их значениями в монокристалле InSb. При этом, независимо от размера нанокристалла, расщепление LO-TO моды составляет 11 см<sup>-1</sup> и совпадает с его величиной в объемном монокристаллическом InSb.

Оценки деформаций полярных связей In-Sb в ионно-синтезированных нанокристаллах были сделаны из соотношения атомных плотностей InSb в жидком и твердом состояниях. Полученные значения деформаций составили -1.3%, что соответствует частотам LO и TO фононов 199.3 и 189.5 см<sup>-1</sup> и превышает экспериментально наблюдаемые значения на 4.3 и 2.3 см<sup>-1</sup> соответственно. В качестве одной из возможных причин наблюдаемых несоответствий рассматривается уменьшение эффективного заряда на полярных связях In-Sb. Другая возможная причина может быть обусловлена появлением фононов на границе раздела InSb/SiO<sub>2</sub>. В наших экспериментах, поскольку размеры нанокристаллов сопоставимы с корреляционной длиной фононов, граница раздела InSb/SiO<sub>2</sub> рассматривалась как плоская. И из условия существования поверхностного фонона на плоской границе раздела было получено значение частоты поверхностной моды 192 см<sup>-1</sup>, которое может давать вклад в смещение частоты поперечных оптических колебаний, наблюдаемых экспериментально.

# Комбинационное рассеяние света и анизотропия проводимости аморфного кремния, модифицированного фемтосекундными лазерными импульсами

Д.В. Шулейко<sup>1</sup>, Ф.В. Потемкин<sup>1</sup>, И.А. Романов<sup>2</sup>, С.В. Заботнов<sup>1</sup>, А.В. Зотеев<sup>1</sup>, А.Г. Казанский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, физический факультет

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет

Республика Беларусь, 220030, Минск, пр. Независимости, 4

тел: +7 (965) 290-0269, эл. почта: [shuleyko.dmitriy@physics.msu.ru](mailto:shuleyko.dmitriy@physics.msu.ru)

Модификация аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H) фемтосекундными лазерными импульсами представляет интерес для тонкопленочной солнечной энергетики, так как позволяет сформировать однородно распределенные по объему пленки нанокристаллы кремния [1]. Кроме того, подобная обработка приводит к анизотропии структурных, оптических и электрофизических свойств облученной поверхности. В частности, на поверхности a-Si:H могут быть сформированы периодические структуры за счет возбуждения плазмон-поляритонов [2].

В данной работе были исследованы пленки a-Si:H, модифицированные фемтосекундными лазерными импульсами ( $\lambda = 1250$  нм,  $\tau = 125$  фс,  $E = 130$  мкДж,  $f = 10$  Гц) в растровом режиме. Подобная обработка, согласно данным электронной микроскопии, приводит к формированию на поверхности a-Si:H одномерных решеток двух типов. Структуры первого типа имеют период 150 мкм, определяемый диаметром лазерного пятна. Ориентация одномерных решеток второго типа с периодом  $1,20 \pm 0,02$  мкм определяется направлением вектора поляризации модифицирующего излучения и числом перекрывающихся облученных пятен  $N_s$  от импульсов лазерного излучения.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) в модифицированных пленках a-Si:H зарегистрировано присутствие нанокристаллической фазы кремния. В том числе, обнаружено формирование полиморфных модификаций кремния Si-III и Si-XII при обработке с числом перекрывающихся облученных пятен  $N_s \geq 500$  (рис. 1 а), а также зарегистрирована анизотропия сигнала КРС для данных полиморфных модификаций (рис. 1 б).

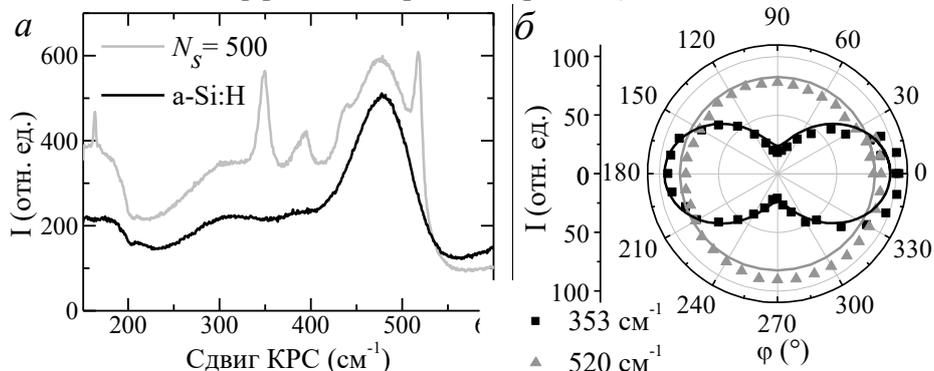


Рис. 1. Спектр КРС пленки a-Si:H, модифицированной при  $N_s = 500$ , а также немодифицированного образца (а); поляризационная зависимость интенсивности линий КРС, соответствующих модификациям Si-I ( $520 \text{ см}^{-1}$ ) и Si-III ( $353 \text{ см}^{-1}$ ) (б).

Фемтосекундная лазерная модификация приводит к увеличению удельной проводимости на 3 порядка по сравнению с необработанной поверхностью a-Si:H с  $\sim 10^{-9}$  до  $\sim 10^{-6}$  ( $\text{Ом} \cdot \text{см}$ )<sup>-1</sup>. Также обнаружена анизотропия проводимости облученной поверхности: значение удельной проводимости вдоль направления сканирования подложки лазерным лучом почти в 3 раза больше, чем в перпендикулярном направлении, что может объясняться как неравномерной кристаллизацией a-Si:H, так и анизотропией формы сформированных поверхностных решеток.

Рассмотренные анизотропные структуры на основе a-Si:H могут быть использованы для создания поляризационно-чувствительных элементов оптики и фотовольтаики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-52-04062 Бел\_мол\_а).

## Литература

[1] P.D. Rybalko et al. // J. Nano- Electron. Phys. 2016. V.8, Art. 03038.

[2] С.В. Заботнов и др. // Ученые записки физического факультета Московского университета. 2017. Т.4. с. 1740601-1.

# Комбинационное рассеяние света в бинарных ионных конденсированных системах

А.Р. Алиев, М.М. Гафуров, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев

Институт физики им. Х.И.Амирханова Дагестанского научного центра РАН

367003, Махачкала, ул. Ярагского, 94

тел: +7 (928) 530-5562, факс: +7 (8722) 62-8960, эл. почта: [amirraliev@mail.ru](mailto:amirraliev@mail.ru)

Спектроскопия комбинационного рассеяния света широко применяется для исследования процессов молекулярной релаксации в конденсированных средах. Факторы молекулярной релаксации кристаллов актуальны и в бинарных системах [1 – 9]. В системах с двумя сортами молекул, есть еще один механизм, если молекулы имеют близкие по частотам внутренние колебания (ВК). Тогда релаксация колебания  $\nu_i$  одной молекулы сопровождается возбуждением колебания  $\nu_j$  другой, а разница энергий передается решётке. Такой обмен реализуется при [1 – 9]:

$$\nu_i > \nu_j, \quad \nu_i - \nu_j < \nu_m = k_B \cdot T_D \cdot (h \cdot c)^{-1} = T_D \cdot 0.6938 \text{ см}^{-1} \text{ К}^{-1}, \quad (1)$$

где  $\nu_m$  – максимальная частота фононов,  $\text{см}^{-1}$ ;  $T_D$  – температура Дебая, К. Обычно для кристаллов  $T_D > 300 \text{ К}$  и  $\nu_m > 208 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому можно найти систему, где выполняются условия (1). Объектами выбраны кристаллы  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_2$  и системы  $\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3 - \text{NaClO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$ ,  $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ .

Спектры комбинационного рассеяния (КР) возбуждались лазером ЛГ-106м-1 и регистрировались спектрометром ДФС-52М в области колебаний  $\nu_3(\text{NO}_2^-)$ ,  $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$ ,  $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$ ,  $\nu_1(\text{NO}_3^-)$  и  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  от 800 до 1170  $\text{см}^{-1}$  при температурах 20 – 640°C.

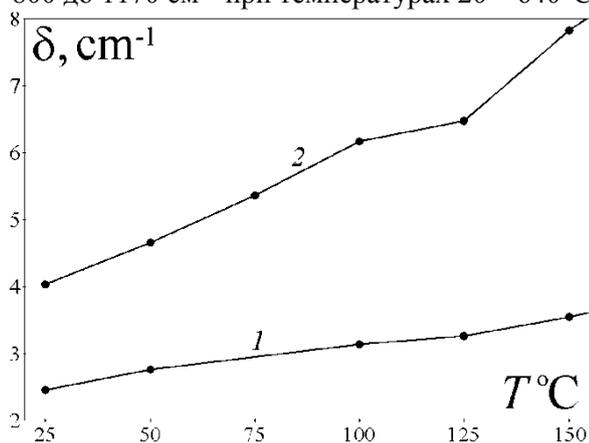


Рис. 1. ТЗ  $\delta$  в области  $\nu_1(\text{NO}_3^-)$  в  $\text{NaNO}_3$  (1) и в  $\text{NaNO}_3 - \text{NaClO}_4$  (2).

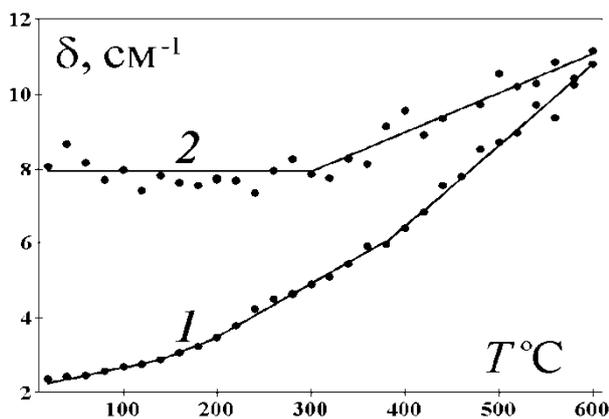


Рис. 2. ТЗ  $\delta$  в области  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  в  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1) и в  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$  (2).

На рис. 1, 2 представлены температурные зависимости (ТЗ) ширины  $\delta$  контуров  $\nu_1(\text{A})$  колебаний  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в кристаллах  $\text{NaNO}_3$  (1),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1) и в системах  $\text{NaNO}_3 - \text{NaClO}_4$  (2),  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$  (2). Сравнение ширины  $\delta$  контура  $\nu_1(\text{A})$  колебаний  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  в системах с соответствующими данными для кристаллов  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  показывает, что величины  $\delta$  выше в спектре КР систем.

В системах разность  $\nu_i - \nu_j$  частот колебаний  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  меньше, чем  $\nu_m$  системы и условие (1) выполнено. Возможна диссипация энергии ВК  $\text{NO}_3^-$  или  $\text{CO}_3^{2-}$  с последующим возбуждением ВК  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  или  $\text{SO}_4^{2-}$  и рождением фонона. Разница в частотах ВК попадает в область высокой плотности состояний фононного спектра [1 – 9].

## Литература

- [1] А.Р. Алиев, М.М. Гафуров // Журнал физической химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 477-480.
- [2] A.R.Aliev, M.M.Gafurov, I.R.Akhmedov // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 359. № 3-4. P. 262-266.
- [3] А.Р. Алиев и др. // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 4. С. 736-740.
- [4] А.Р. Алиев и др. // Инженерная физика. 2017. № 8. С. 84-93.
- [5] А.Р. Алиев и др. // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123. № 4. С. 575-578.
- [6] А.Р. Алиев и др. // Оптический журнал. 2018. Т. 85. № 1. С. 12-16.
- [7] А.Р. Алиев и др. // Журнал структурной химии. 2018. Т. 59. № 1. С. 78-84.
- [8] А.Р. Алиев и др. // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. № 2. С. 341-345.
- [9] А.Р. Алиев и др. // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 403-408.

## Применение КР - спектроскопических исследований для реконструкции геологической истории высокобарических пород

А.В. Корсаков<sup>1</sup>, Т.А. Алифирова<sup>1</sup>, О.В. Щепетова<sup>1</sup>, К.А. Мусияченко<sup>1,2</sup>, С.В. Ращенко<sup>1</sup>,  
П.С. Зеленовский<sup>3</sup>, В.Я. Шур<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск,  
630090, проспект Академика Коптюга 3*

<sup>2</sup> *Новосибирский Государственный Университет*

<sup>3</sup> *Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет,  
Екатеринбург*

тел: +7 (383) 373-0526, факс: +7 (383) 373-0561, эл. почта: [korsakov@igm.nsc.ru](mailto:korsakov@igm.nsc.ru)

Метаморфические алмазоносные и коэситсодержащие породы сверхвысоких давлений, имеющие коровое происхождение, характеризуют экстремальные условия метаморфизма >4 ГПа и 900-1000С. Столь высокие температуры и давления свойственны породам верхней мантии, и, согласно доминирующей точке зрения, эти параметры не могут быть реализованы в земной коре нормальной мощности. Выяснение условий образования таких комплексов представляется необходимым для понимания процессов плавления корового вещества, его рециклирования на мантийных глубинах, геодинамических процессов в целом, а также эволюции метаморфических комплексов в истории Земли. Для реконструкции Р-Т-трендов традиционно используются измерения остаточных напряжений во включениях одних минералов в других [5, 6, 8, 10]. Например, включения коэсита и алмаза в гранате однозначно свидетельствуют о том, что максимальные величины давления при образовании этих пород превосходили несколько ГПа [1,3,7]. При этом использовалась "эластичная модель" [2,4,9], которая предполагает, что после образования системы «включение - минерал-хозяин» дальнейшая эволюция этой системы описывается уравнениями теории упругости. При этом наличие сдвиговых напряжений препятствует полному превращению коэсита в кварц или алмаза в графит в ходе подъема блока пород из области высоких температур и давлений на поверхность Земли. Анализ результатов КР-картирования высокобарических минералов и включений в них позволяет выявить их внутреннее строение и определить величины остаточных напряжений в самом алмазе и минерале-хозяине. Численное моделирование фазовых переходов во включениях с учетом возможности релаксации напряжений, возникающих в силу различных реологических свойств минерала-хозяина и включения, а также в результате фазового перехода во включении, дают возможность уточнить Р-Т-тренды для пород сверхвысоких давлений и оценить вклад пластических деформаций минерала-хозяина в сохранность высокобарических фаз.

### Литература

- [1] Chopin C. Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of Western Alps: a first record and some consequences // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1984. Т. 86. С. 107–118.
- [2] Gillet P., Ingrin J., Chopin C. Coesite in subducted continental crust: P-T history deduced from an elastic model // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1984. Т. 70. С. 426–436.
- [3] Korsakov A.V., Theunissen K., Smirnova L.V. Intergranular diamonds derived from partial melting of crustal rocks at ultrahigh-pressure metamorphic conditions // *Terra Nova.* 2004. Т. 16. С. 146–151.
- [4] Molen I.V. der, Roermund H.L.N. van. The pressure path of solid inclusions in minerals: the retention of coesite inclusions during uplift // *Lithos.* 1986. Т. 19. С. 317–324.
- [5] Parkinson C.D. Coesite inclusions and prograde compositional zonation of garnet in whiteschist of the HP-UHPM Kokchetav massif, Kazakhstan: a record of progressive UHP metamorphism // *Lithos.* 2000. Т. 52. С. 215–233.
- [6] Parkinson C.D., Katayama I. Present-day ultrahigh-pressure conditions of coesite inclusions in zircon and garnet: Evidence from laser Raman microspectroscopy // *Geology.* 1999. Т. 27. С. 979–982.
- [7] Smith D.C. Coesite in clinopyroxene in the Caledonides and its implications for geodynamics // *Nature.* 1984. Т. 310. С. 641–644.
- [8] Sobolev, N. V., Fursenko, B. A., Goryainov, S. V., Shu, J., Hemley, R. J., Mao, H. K., Boyd, F. R. Fossilized high-pressure from the Earth's deep interior - the coesite-in-diamond barometer // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2000. Т. 97. № 22. С. 11875–11879.
- [9] Zhang Y. Mechanical and phase equilibria in inclusion-host systems // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1998. Т. 157. С. 209–222.
- [10] Zhukov V., Korsakov A. Evolution of host-inclusion systems: a visco-elastic model // *J. Metamorph. Geol.* 2015. Т. 33. № 8. С. 815–828.

# ***In-situ* КР исследование взаимодействия минералов с водой при одновременно высоких *P-T* параметрах (до 12 ГПа и 400 °С)**

**С.В. Горяйнов<sup>1</sup>, А.С. Крылов<sup>2</sup>, А.Ю. Лихачева<sup>1</sup>, А.Н. Втюрин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, пр. Коптюга 3, Новосибирск, 630090, Россия*

<sup>2</sup> *Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, Академгородок, Красноярск, 660036, Россия*  
тел.: +7 (383) 333-2406 факс: +7 (383) 333-2792, эл. почта: [svg@igm.nsc.ru](mailto:svg@igm.nsc.ru)

Экспериментальное моделирование условий, соответствующих мантийным глубинам, открывает новый уровень понимания природных процессов и возможности прогнозирования критических событий тектоники плит, вулканизма и землетрясений. В данной работе, используя *in-situ* метод КР спектроскопии, исследован ряд минералов, взаимодействующих с водной средой, с целью найти закономерности их устойчивости и превращений в другие минералы при субдукционных *P-T*-параметрах (до 12 ГПа, 400 °С). Спектры КР записаны спектрометром Horiba J.Y. LabRam HR с разрешением 2.5 см<sup>-1</sup>. Использовался резистивно-нагреваемый аппарат с алмазными наковальнями EasyLab Diacell µScopeDAC HT(G).

Отметим основные закономерности в поведении изученных минералов при высоких *P-T*. Выделяются высокостабильные минералы – слоистые датолит и фенгит, которые являются глубинными среди гидратированных силикатных структур, стабильных на воздухе. (Более глубинные магнезиальные высокоплотные силикатные фазы А, В, D, 10-Å и другие не стабильны на воздухе и крайне редко встречаются, некоторые только во включениях). Датолит [1] и фенгит при 12 ГПа и 400 °С [2] (рис.1) не растворяются в воде за 5 часов и сохраняют КР спектры высокого качества: полосы слабо уширяются, а их интенсивность почти не меняется с ростом *T*, что доказывает их высокую стабильность. В датолите обнаружены полиморфные переходы.

Некоторые минералы полностью или частично растворяются в воде при высоких *P-T*-условиях в зависимости от соотношения минерал/вода. Нагрев этих минералов вызывает аморфизацию структуры с ослаблением интенсивности и значительным уширением КР полос. Гидроксил-карбонат давсонит NaAlCO<sub>3</sub>(OH) начинает растворяться в водной среде, а оставшийся давсонит переходит в аморфное состояние. Цеолит вайрацит частично растворяется в воде и превращается в цеолит филлипсит, последний синтезируется из водного раствора-флюида. Использование филлипсита в качестве начального кристалла в экспериментах показывает его высокую устойчивость в водной среде, что объясняет его распространенность на дне океана. Разложение других минералов происходит вместе с растворением. На первой стадии разложения получается ряд продуктов, например: таумасит → силикат + гипс + арагонит + вода (рис.2).

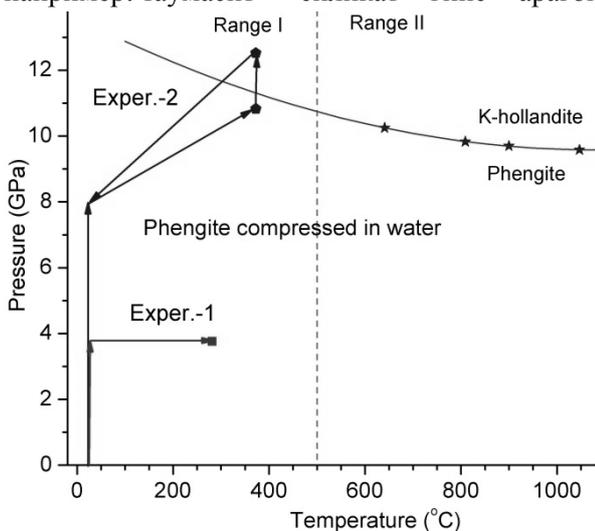


Рис.1. Фазовая диаграмма фенгита.

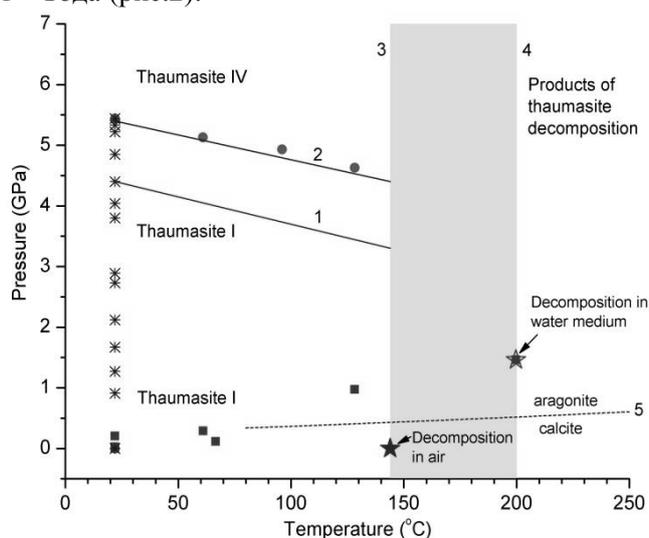


Рис.2. Фазовая диаграмма таумасита.

Работа частично поддержана РФФИ (гранты № 18-05-00966\_A и 18-05-00312\_A).

## **Литература**

- [1] S.V. Goryainov et al. // J. Raman Spec. 2015. V. 46. P. 177–181.
- [2] S.V. Goryainov et al. // J. Raman Spec. 2017. V. 48. P. 1431–1437.

## Исследование углей Кузбасса и сорбентов методом спектроскопии комбинационного рассеяния

В.Ю. Малышева<sup>1</sup>, А.П. Никитин<sup>1</sup>, З.Р. Исмагилов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово,  
650000, пр. Советский, 18

<sup>2</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,  
630090, пр. Лаврентьева, 5

тел: +7 (3842) 36-55-86, эл. почта: [v23091@mail.ru](mailto:v23091@mail.ru)

В современном мире, когда широкое применение находят углеродные материалы, графит, нанотрубки и нановолокна, немаловажное значение имеет представление об их колебательной структуре. Метод КР спектроскопии является неразрушающим методом анализа, позволяющим изучать тонкую структуру этих материалов: кристалличность и дефектность [1].

Углерод – основа угольного вещества, представляющего природный уголь. Углубленное изучение методом КР структуры угольного вещества, на примере углей Кузнецкого бассейна (их кристалличности и дефектности), в зависимости от выхода летучих веществ и стадии метаморфизма является актуальной задачей данного исследования.

Методом КР исследовались угли Кузбасса марок «Д», «ДГ», «ГЖО», «Ж», «К», «КС» и «ОС» которые представляют собой практически полный ряд метаморфизма угольного вещества. Благодаря выбранной серии образцов можно проследить изменения тонкой колебательной структуры углей. Образцы углей измельчали на шаровой мельнице до размеров зерна <1 мм и сушили при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Регистрацию КР спектров проводили на спектрометре Renishaw inVia Basis с длиной волны возбуждения 514.5 нм и диаметром луча, сфокусированного на плоскопараллельную пластину не превышающим 2 мкм. Полученные спектры КР анализировали, раскладывая пики на составляющие колебания при помощи комбинации функции Гаусса и Лоренца.

Спектры КР углей можно охарактеризовать двумя широкими пиками, положение максимумов которых совпадает с колебаниями С-С связей ( $E_g$  мода) в случае  $sp^3$ - (полоса D~1365  $cm^{-1}$ ) и  $sp^2$ -гибридизованного углерода (полоса G~1590  $cm^{-1}$ ). Положение D полосы слабо зависит от степени метаморфизма – 1368  $cm^{-1}$  для угля марки «Д» и 1366  $cm^{-1}$  для угля марки «ОС», в то время как G полоса значительно смещается в синюю область с 1574  $cm^{-1}$  до 1592  $cm^{-1}$ . Сдвиг полосы, характеризующий наличие графитовых плоскостей может быть вызван уменьшением размеров кристаллитов, из которых состоит уголь. Интенсивность G полосы при этом увеличивается, что говорит об образовании устойчивой графитовой фазы.

По мере зрелости угля, колебание, отнесенное к нарушению графитовой плоскости ( $D'$ ~1610  $cm^{-1}$ ) [3] смещается в красную область, и в последствие исчезает. Происходит уменьшение полуширины D-полосы с 230  $cm^{-1}$  для угля марки «Д» до 193  $cm^{-1}$  для марки «ОС». Это может говорить о том, что структура упрощается и колебания, вносящие вклад в D-полосу, либо вырождаются, либо исчезают из-за изменения внутреннего строения. Также это может быть связано с перераспределением ароматических и алифатических групп.

Зрелые угли отличаются большей степенью кристалличности и меньшим содержанием органических молекул, чем молодые. Об этом свидетельствует наличие второго порядка рассеяния и резкое уменьшение фона флюоресценции в синей области спектра.

Таким образом, метод КР в сопоставлении с другими физико-химическими методами, в частности методами колебательной спектроскопии позволит установить структурные особенности углей в ряду метаморфизма.

### Литература

- [1] А.Д. Алексеев, Е.В. Ульянова. Геотехническая механика: Межвед. сб. науч. тр. — Днепропетровск: ИГТМ НАНУ, 2012. — Вып. 97. — С. 42-49
- [2] Д.А. Кулагин, В.Э. Чувашов. [Техника и технологии машиностроения](#). Материалы VI международной конференции. 2017. С. 64-70.
- [3] В. Manoj // Int J Coal Sci Technol (2016) 3(2):123–132.

# Фазовые переходы в семействе кристаллов двойных солей фторидов $(\text{NH}_4)_3\text{Me}^{4+}\text{F}_7$ ( $\text{Me}^{4+}$ : Sn, Ti, Ge) по данным спектроскопии комбинационного рассеяния

Ю.В. Герасимова<sup>1,2</sup>, А.С. Орешонков<sup>1,2</sup>, Н.М. Лапташ<sup>3</sup>, А.С. Крылов<sup>1</sup>, А.Р. Алиев<sup>4</sup>, Е.М. Рогинский<sup>5,6</sup>

<sup>1</sup> ИФ СО РАН, Красноярск, 660036, Академгородок, 50

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, 660041, пр. Свободный, 79

<sup>3</sup> Институт химии ДВО РАН, Владивосток, 690022, пр. 100-летия Владивостока, 159

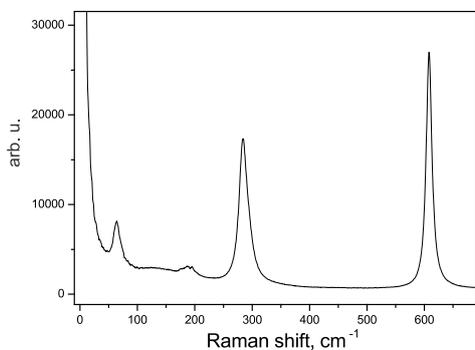
<sup>4</sup> Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, 367015, ул. М.Ярагского, 94

<sup>5</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Политехническая, 26

<sup>6</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Университетская набережная, 7

тел: +7 (923) 273-1745, эл. почта: [jul@iph.krasn.ru](mailto:jul@iph.krasn.ru)

Большая разница в ионных радиусах центральных атомов в ряду двойных солей фторидов  $(\text{NH}_4)_3\text{Me}^{4+}\text{F}_7$  ( $\text{Me}^{4+}$ : Sn, Ti, Ge), может привести к различной картине чередования структурных искажений. Так в гептафториде  $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$  была обнаружена необычная последовательность фазовых переходов:  $Pa\bar{3} \leftrightarrow P4/mnc \leftrightarrow 4/mbm$ ;  $(\text{NH}_4)_3\text{SnF}_7$ :  $Pa\bar{3} \leftrightarrow Pm\bar{3}m$  и  $P4/mbm \leftrightarrow Pbam \leftrightarrow P12_1/c1 \leftrightarrow Pa\bar{3}$  во фториде  $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7$ . Информация о спектральных свойствах, данного ряда соединений отсутствует. Кроме того, изучение колебательных спектров фтороэльпасолитов содержащих тетраэдрический катион аммония и семикоординированный полиэдр имеет и чисто фундаментальный интерес, поскольку они являются уникальными объектами для уточнения и развития многих положений теории координационной химии и химической физики, исследования процессов комплексообразования, замещения лигандов и т. д. В работе были получены и интерпретированы спектры комбинационного рассеяния света этих соединений. В программном пакете CASTEP [1] выполнен квантово-химический расчет структурных и колебательных свойств низкотемпературных фаз  $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{SnF}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7$  в рамках теории функционала электронной плотности (DFT). Расчетный фононный спектр области 1350–1700  $\text{cm}^{-1}$  соответствует изгибным колебаниям  $\text{NH}_4$ , в области 2570–3260  $\text{cm}^{-1}$  колебаниям растяжения-сжатия связей N–H, колебания групп  $\text{MeF}_6$  находятся в области ниже 650  $\text{cm}^{-1}$ .



На рисунке приведен спектр КР области колебаний групп  $\text{MeF}_6$ . В результате спектральных исследований были определены механизмы фазовых переходов: в  $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$  высокотемпературный ФП происходит с разупорядочением фторных октаэдров, а из фазы  $P4/mnc$  в фазу  $Pa\bar{3}$  сопровождается упорядочением октаэдров  $\text{TiF}_6$  и понижением локальной симметрии тетраэдров  $\text{NH}_4$ ; движущая сила всех фазовых переходов в  $(\text{NH}_4)_3\text{GeF}_7$  может быть связана с появлением водородных связей, а также с вращением октаэдра  $\text{GeF}_6$ . В  $(\text{NH}_4)_3\text{SnF}_7$  при повышении температуры имеет место переход между двумя

кубическими фазами, анализ спектров показал, что анионные октаэдрические  $\text{SnF}_6$  и катионные тетраэдрические  $\text{NH}_4$  полиэдры полностью упорядочены в фазе  $Pa\bar{3}$ , в то время как в  $Pm\bar{3}m$  фазе они разупорядочены.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ №17-02-00920

## Литература

[1] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne. Z. Kristallogr, 220, 567 (2005).

## Особенности структурных фазовых переходов в кристаллах $\text{Rb}_2\text{KReF}_6$

С.Н. Крылова<sup>1</sup>, А.С. Крылов<sup>1</sup>, А.Н. Втюрин<sup>1</sup>, А.С. Орешонков<sup>1</sup>, В.Н. Воронов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок 50/38, Красноярск

эл. почта: [slanky@iph.krasn.ru](mailto:slanky@iph.krasn.ru)

Изменение внешних параметров таких как давление и температура вызывает структурные фазовые переходы во фтористых эльпасолитах. Эти переходы связывают с искажениями октаэдров  $\text{CF}_6$  и смещениями атомов рубидия. Экспериментальные исследования показали, что это переходы типа смещения, которые сопровождаются конденсацией мягкой фононной моды. Такие переходы были исследованы ранее в нескольких фтористых эльпасолитах [1-3]. Однако недавние исследования изоструктурных эльпасолитов [4] с некоторыми ионами редкоземельных элементов показали, что последовательность фазовых переходов и их тип меняется. В частности, в кристалле  $\text{Rb}_2\text{KHoF}_6$  наблюдался фазовый переход первого рода. Поэтому представляется интересным провести исследования с другими ионами редкоземельных элементов, чтобы выявить закономерности и механизмы фазовых переходов.

Спектры были получены в 1800 геометрии на спектрометре Jobin Yvon T64000. Возбуждение производилось лазером of Spectra-Physics Stabilite 2017 Ar<sup>+</sup> на длине волны 514.5 nm. Мощность лазера 100 mW (15 mW на образце).

В кристаллах  $\text{Rb}_2\text{KDyF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{KTbF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{KLuF}_6$  были получены спектры комбинационного рассеяния в диапазоне от 7 К до 500 К. Были количественно проанализированы параметры линий. В нескольких кристаллах, содержащих редкоземельные ионы, наблюдается не традиционная последовательность двух фазовых переходов второго рода, а один переход. Аномалии в спектрах комбинационного рассеяния подтверждают первый порядок фазовых переходов в этих кристаллах. Например, в этих экспериментах наблюдается  $\lambda$  – пик в поведении зависимости позиции линии от температуры, то есть скачок параметра линии. В отличие от структурных фазовых переходов в эльпасолитах с двумя переходами типа смещения в кристаллах с ионами редкоземельных элементов происходили значительные изменения в области полносимметричного колебания октаэдра  $\text{ReF}_6$ . Работа частично поддержана РФФИ грант no 16-02-00102.

### Литература

- [1] A.S.Krylov, A.N. Vtyurin, A.S. Oreshonkov, V.N. Voronov and S.N. Krylova// JRS 2013, V. 44, Is.5 , P. 763–769
- [2] A. S. Krylov, S. N. Krylova, A. N. Vtyurin, V. N. Voronov, A. S. Oreshonkov// Ferroelectrics 2011, V. 416, P. 95–100
- [3] A.S. Krylov, A. Bulou, S.N. Krylova, V.N. Voronov, A.N. Vtyurin and N.G. Zamkova// Comp. Mat. Sci. 2006, V. 36, Iss. 1–2, P. 221–224
- [4] A. Vtyurin, A. Krylov, V. Voronov, S. Krylova// Ferroelectrics 2017, V. 512, P. 58–64.

## КР-спектроскопия колебательно-возбуждённых молекул: исследования динамического хаоса

А.Л. Малиновский<sup>1</sup>, А.А. Макаров<sup>1</sup>, Е.А. Рябов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт спектроскопии РАН, Москва, Троицк, 108840, Физическая, 5  
тел: +7 (495) 851-0231, факс: +7 (495) 851-0886, эл. почта: [almalino@isan.troitsk.ru](mailto:almalino@isan.troitsk.ru)

Многоатомные молекулы являются типичными представителями нелинейных ‘многомерных’ динамических систем, характер колебательного движения в которых определяется их структурой и уровнем возбуждения. Исследование внутримолекулярного колебательного перераспределения (IVR) представляет фундаментальный интерес [1]. В докладе представлены результаты исследований IVR, выполненных в ИСАНе методами спектроскопии КР с временным разрешением. Применяемый метод обладает рядом достоинств, в частности таким, как простота интерпретации получаемых результатов: интенсивность сигнала антистоксова КР от какой-либо колебательной моды молекулы пропорциональна средней энергии в данной моде.

На первом этапе эксперименты производились с рядом ‘компактных’ молекул, возбуждаемых интенсивным ИК лазерным излучением, резонансным одной из их колебательных мод (ИК МВФ). Временное разрешение ( $\sim 2\text{--}3 \cdot 10^{-8}$  с) было заведомо недостаточным, чтобы наблюдать IVR впрямую, однако уже на этом этапе были получены весьма значимые результаты. Так уже в первых экспериментах с молекулами SF<sub>6</sub> и CF<sub>3</sub>I (и в последующих с CF<sub>3</sub>Br, CHF<sub>2</sub>Cl, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и др.) наблюдался ‘мгновенный’ отклик на воздействие ИК излучения от нерезонансных мод (что явно указывало на их возбуждение за время равное или даже короче длительности ИК импульса), а также специфическое изменение формы спектральных линий данных мод в стоксовой области. Вся совокупность результатов находила согласованное объяснение в рамках модели, предполагающей формирование в процессе ИК МВФ сильно неравновесного меж-молекулярного колебательного распределения с образованием группы ‘горячих’ молекул, в которых поглощённая энергия статистически-равновесно распределена по всем их модам [2]. Совершенствование в дальнейшем методик эксперимента и анализа позволило определять как долю, так и среднюю энергию таких молекул. Было показано, что равновесное распределение энергии по модам (за счёт хаотизации колебательного движения) происходит по превышении некоего критического значения  $E_{\text{ст}}$ . Для указанных молекул данная величина лежит в пределах 5000 – 8000 см<sup>-1</sup>.

Кардинальное увеличение аппаратного временного разрешения (до  $\sim 20 \cdot 10^{-12}$  с) позволило перейти к этапу непосредственного наблюдения за процессами IVR для, по крайней мере, одного класса молекул — вида Н–С≡С–Х, где Х ∈ {CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>} (считается, что в молекулах данного типа за счёт слабой связи ацетиленового хромофора с остовом, скорость обмена энергией между ними должна быть сильно замедлена). Производилось возбуждение моды Н–С≡ ( $\nu \approx 3333$  см<sup>-1</sup>) и последующее отслеживание уровня её населённости.

Характер кинетики депопуляции имел схожий вид для почти всех исследованных объектов [3] — быстрый спад с последующим выходом на плато, относительный уровень которого —  $\sigma$  (т.н. ‘фактор разбавления’) — определяется плотностью  $\rho$  конечных состояний, вовлечённых в процесс IVR. Расчёты показывают, что наблюдаемому значению  $\sigma$  соответствует  $\rho$ , отвечающая сохранению только полных энергии, углового момента и колебательно-вращательной симметрии, но при этом не сохраняется вращательное квантовое число  $K$  ( $K_a$ ). Кроме того, результаты, полученные для молекул HC≡CCH<sub>2</sub>OH и HC≡CCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, позволяют выдвинуть предположение [4], что не все колебания в равной степени принимают участие в IVR: наилучшее согласие модели с экспериментом получается при ‘выключении’ их торсионных мод.

Рассматриваются новые подходы, обещающие преодолеть существующие трудности, в том числе - повысить временное разрешение, при этом оставляющие за КР одну из лидирующих позиций в исследованиях IVR.

### Литература

- [1] А.А. Макаров, А.Л. Малиновский, Е.А. Рябов // УФН Т.182, № 10, С.1049–1080 (2012)
- [2] Е.А. Рябов в «Лазерная спектроскопия колебательно-возбуждённых молекул» ред. В.С. Летохов, М.: Наука, 1990, С.42.
- [3] А.Л. Малиновский, А.А. Макаров, Е.А. Рябов // ЖЭТФ Т.133, вып.1, С.45–58 (2008).
- [4] А.А. Makarov, A.L. Malinovsky, E.A. Ryabov // J. Chem. Phys. V.129, 116102 (2008).

# Фазовые переходы в условиях высоких давлений в кристаллах полийодидов различного состава с N–H...N водородной связью

И.Д. Юшина<sup>1</sup>, О.И. Большаков<sup>1</sup>, А.С. Крылов<sup>2</sup>, Е.В. Барташевич<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Южно-Уральский Государственный университет, Челябинск, 454080, пр. Ленина, 76

<sup>2</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, 660036, Академгородок 50/38

тел: +7 (351) 267-9564, эл. почта: [iushinaid@susu.ru](mailto:iushinaid@susu.ru)

Спектроскопия КР, известная как информативный и надежный метод исследования полийодидов с органическим катионом, позволяет в различных режимах наблюдать положение полос полийодидных субъединиц в низкочастотной области до  $200\text{ см}^{-1}$ . Этот метод подходит для надежной идентификации наличия в структуре трийодид-аниона ( $100\text{--}120\text{ см}^{-1}$ ), пентайодид-аниона и связанного молекулярного йода ( $140\text{--}180\text{ см}^{-1}$ ). Однако существенные сложности в идентификации полос возникают в случае одновременного присутствия в структуре полийодидных субъединиц и водородно-связанных фрагментов в связи с перекрыванием диапазонов наблюдения соответствующих полос. Ранее для одного из объектов исследования – дийодобутенил-бис-тиохинолина трийодида – был обнаружен и изучен рентгеноструктурными, спектральными и квантово-химическими методами фазовый переход при температурах около  $120\text{ К}$ . По рентгеноструктурным данным в результате динамической разупорядоченности протона наблюдается изменение симметрии: centrosymmetric кристаллическая структура ( $C2/c$ ) с симметричным положением протона  $N\cdots H^+\cdots N$  переходит в неcentrosymmetric ( $Cc$ ) с локализацией протона только при одном атоме азота  $N\text{--}H^+\cdots N$ .

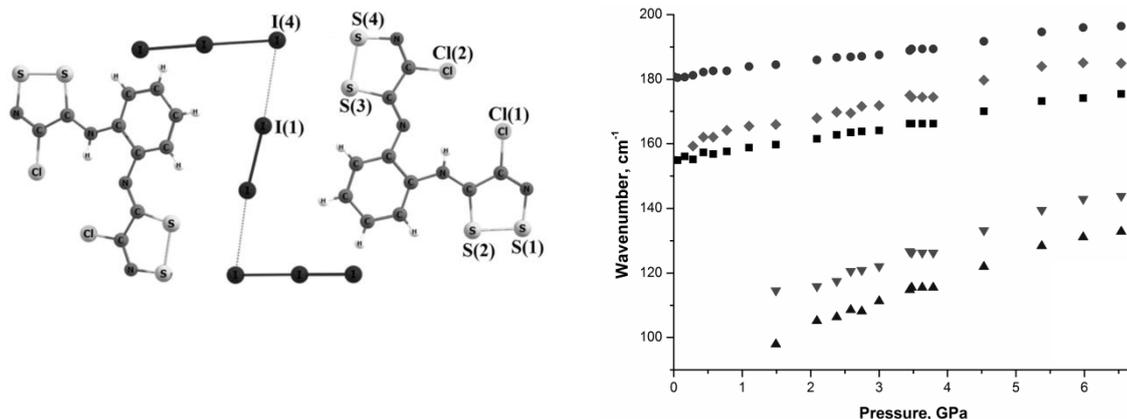


Рисунок 1. Структура (слева) и изменение положения основных полос колебаний в низкочастотной области для 4-хлор-дйтиазол-1,2,3-дйтиазолия полийодида в зависимости от внешнего давления (справа)

В связи с этим в работе исследовано поведение двух кристаллов органических полийодидов, содержащих водородно-связанный фрагмент  $N\text{--}H\cdots N$  и полийодид-анионы различного состава – трийодид анион  $I_3^-$  и полийодид-анион комплексного строения  $I_3\cdots I_2$  с двумя типами связанного молекулярного йода. Спектральные характеристики объектов исследования были изучены при гидростатических давлениях до  $6.5\text{ ГПа}$  в ячейке с алмазной наковальней с использованием силиконового масла в качестве растворителя. В структуре 4-хлор-дйтиазол-1,2,3-дйтиазолия полийодида уже при небольших давлениях около  $0.3\text{ ГПа}$  наблюдается расщепление полосы молекулярного йода с более длинной связью в составе асимметричного  $I_3^-$  аниона, при этом интенсивность вновь возникшей полосы уменьшается с увеличением давления. Этот факт может быть связан с неэквивалентностью двух молекул связанного  $I_2$  в неплоском зигзаге  $I_3\cdots I_2\cdots I_3^-$  при наложении внешнего давления. Кроме того, начиная с давления в  $1.5\text{ ГПа}$ , наблюдается появление двух новых полос в области  $98$  и  $114\text{ см}^{-1}$ . Наименьший сдвиг полосы при увеличении давления наблюдался для полосы связанного  $I_2$  с самой короткой связью ( $15.6\text{ см}^{-1}$ ,  $2.3\text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ ), а наибольший – для появившейся при  $1.5\text{ ГПа}$  полосы  $98\text{ см}^{-1}$  ( $34.9\text{ см}^{-1}$ ,  $6.9\text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ ). Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, грант № 4.1157.2017/ПЧ.

## Литература

- [1] O.I. Bol'shakov // Structural Chemistry. 2017. 28. P. 1927–1934.
- [2] E.V. Bartashevich // Structural Chemistry. 2016. 27. P.1553–1560.
- [3] D. Yushina // Journal of Raman Spectroscopy, 2017. 48. P. 1411–1413.

## Структурно-динамические свойства перхлорат иона в системах $(1-x)\text{LiClO}_4+x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{LiClO}_4\text{-LiNO}_3+x\text{Al}_2\text{O}_3$

З.Ю. Кубатаев<sup>1</sup>, М.М. Гафуров<sup>1</sup>, К.Ш. Рабаданов<sup>1</sup>, М.Б. Атаев<sup>1</sup>, А.М. Амиров<sup>1</sup>, М.Г. Какагасанов<sup>1,2</sup>, С.И. Сулейманов<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Дагестанский научный центр РАН АЦКП, 367025, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 45

<sup>2</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, 367015, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 94

<sup>3</sup>Кафедра физической и органической химии Дагестанского государственного университета, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а

E-mail: [kzu-05@ya.ru](mailto:kzu-05@ya.ru)

В последнее время значительно повысился интерес к ионике твердого тела, как одному из наиболее перспективных направлений химии твердого тела. К настоящему времени открыто и изучено множество соединений, обладающих высокой ионной проводимостью, в которых ионный транспорт осуществляется катионами. Наибольший интерес вызывают твердые электролиты с проводимостью по катионам лития и натрия. Перхлорат лития обладает высоким значением потенциала электрохимического разложения, поэтому это соединение часто используется в качестве электролита в литий ионных аккумуляторах [1]. Твердые электролиты на основе перхлората лития до сих пор детально не исследованы.

Таким образом, изучение физико-химических свойств композиционных твердых электролитов  $\text{LiClO}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{LiClO}_4\text{-LiNO}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$  представляет большой интерес с точки зрения дальнейшего практического применения этих систем в твердотельных литий ионных аккумуляторах. Кроме того, исследование влияния характеристик оксидной добавки (величины удельной поверхности, кристаллической структуры, кислотно-основных свойств и т.д.) на физико-химические свойства композитов представляет собой актуальную научную задачу.

На рис. 1 приведены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) нанокompозитов  $(1-x)\text{LiClO}_4+x\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) и  $(1-x)\text{LiClO}_4\text{-LiNO}_3+x\text{Al}_2\text{O}_3$  (b) при  $x=0$  и  $x=0.7$ , снятых при комнатной температуре. Спектры КРС снимались на конфокальном КРС микроскопе Senterra при лазером возбуждении с длиной волны 532 нм и мощностью 20 мВт. Для разделения сложных контуров спектров КРС на компоненты использовался программный пакет OPUS 6.0 фирма Brukeroptics.

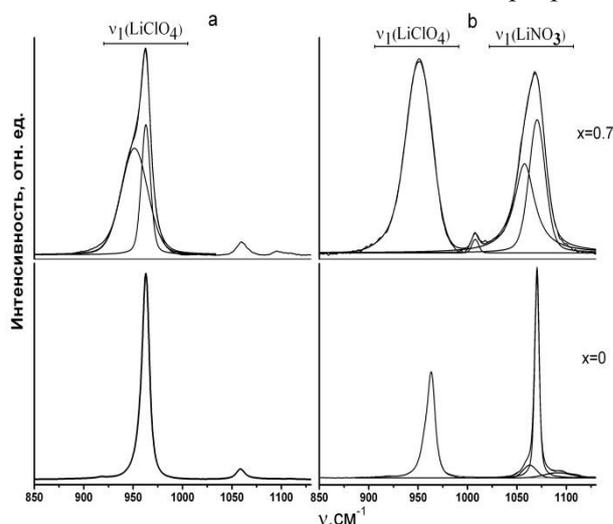


Рис. 1. Спектры КРС нанокompозитов  $(1-x)\text{LiClO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$  (а),  $(1-x)\text{LiClO}_4\text{-LiNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$  (b) в области полностью симметричных валентных колебаний ( $\nu_1$ ) перхлорат и нитрат ионов при комнатной температуре

При сравнении спектров КРС чистого и наполненного оксидом алюминия  $\text{LiClO}_4$ , обнаружено, что пик  $\nu_1(\text{LiClO}_4)$  приобретает сложную форму. Помимо пика, который характерен для чистого перхлората лития ( $963\text{ см}^{-1}$ ) появляется достаточно широкий пик со стороны меньших волновых чисел. Мы предполагаем, что указанный пик в спектре КРС относится к аморфной разупорядоченной фазе  $\text{LiClO}_4$  [2]. А в случае бинарной системы  $\text{LiClO}_4\text{-LiNO}_3$  при допировании наноразмерным  $\text{Al}_2\text{O}_3$  фаза перхлората лития полностью переходит в разупорядоченное состояние.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН.

### Литература

- [1] З.Ю. Кубатаев и др. //Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике, Екатеринбург 2017. С.391-394.
- [2] А.С. Улихин, Транспортные свойства перхлоратов щелочных металлов и композиционных твердых электролитов на их основе: диссертация, Новосибирск 2009, 125 с.

## Проявление магнито-оптических взаимодействий в спектрах КРС магнитных материалов, содержащих редкоземельные элементы

А.С. Крылов<sup>1</sup>, И.А. Гудим<sup>1</sup>, Е.М. Мошкина<sup>1</sup>, С.Н. Крылова<sup>1</sup>, А.Н. Втюрин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск,

660036, Академгородок, 50/38

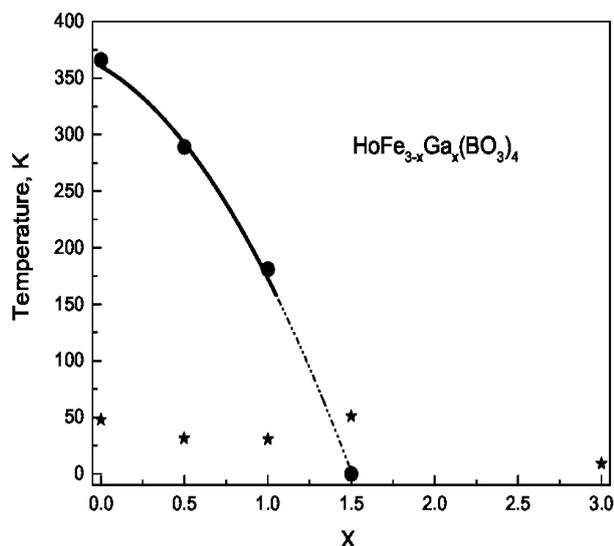
тел: +7 (391) 249-4510, факс: +7 (391) 243-8923, эл. почта: [shusy@iph.krasn.ru](mailto:shusy@iph.krasn.ru)

Кристаллы семейства  $RFe_3(BO_3)_4$  (где R редкоземельный ион) обладают свойствами мультиферроиков, демонстрируя как структурные, так и магнитные фазовые переходы [1–3]. Температуры фазовых переходов могут быть изменены добавлением в состав редкоземельных элементов. В данной работе мы использовали спектроскопию комбинационного рассеяния света для изучения поведения и свойств монокристаллов и твердых растворов кристаллов  $(Ho-Nd)Fe_3(BO_3)_4$ ,  $(Sm-La)Fe_3(BO_3)_4$  и  $Ho(Fe-Ga)_3(BO_3)_4$ .

Низкотемпературные исследования проводились в диапазоне температур 10-400 К. Исследования при высоких гидростатических давлениях и высоких температурах проводились при давлении до 7 ГПа и температурах до 680 К с помощью ячейки с алмазными наковальнями.

В данной работе изучались мягкие моды, связанные с параметрами структурного порядка и эффектами магнитного упорядочения при фазовых переходах в спектрах комбинационного рассеяния света. Выполнено построение фазовой p-T диаграммы. [4]

В Nd-легированных кристаллах наблюдалось изменение спектров, индуцированное магнитным



упорядочением ниже температуры Нееля (около 40 К), включающее магнитное рассеяние. Анализ колебательных спектров и их численное моделирование показывают, что большие смещения ионов кислорода в  $BO_3$  группах ниже температуры Нееля, приводят к более сильным магнитоупругим взаимодействиям.

В твердых растворах Sm-La обнаружены аномалии, при температурах около  $T_N = 32$  К, соответствующие температурам магнитных фазовых переходов [5]. Было установлено, что основные изменения наблюдаются в низкочастотном диапазоне спектра, соответствующего двухмагнитному рассеянию и имеют внутреннюю структуру.

Для всех твердых растворов построены фазовые диаграммы температура-состав.

Определены температуры сосуществования структурного фазового перехода и магнитного упорядочения. На рисунке представлена фазовая диаграмма твердых растворов  $Ho(Fe-Ga)_3(BO_3)_4$ .

Работа Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-02-00754

### Литература

- [1] Zvezdin A.K., Krotov S.S., Kadomtseva A.M. et al. JETP Lett. 81, 272 (2005).
- [2] Fausti D., Nugroho A.N., Paul H.M. van Loosddrecht Phys. Rev. B 74, 024403 (2006)
- [3] Krylov A.S., Sofronova S.N., Gudim I.A. et al. Solid State Commun. 174, 26 (2013).
- [4] Krylov, A. S., Gudim, I. A., Nemtsev, I., Krylova, S. N., Shabanov, A. V., Krylov, A. A. J. Raman Spectrosc., doi: 10.1002/jrs.5078. (2017).
- [5] E. Moshkina, A. Krylov, S. Sofronova, I. Gudim, V. Temerov, Cryst. Growth Des., 16, 6915 (2016).

## Исследование нестехиометрии электродных материалов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и $\text{LiFePO}_4$ методом статистического анализа спектров КРС.

Д.В. Пелегов<sup>1</sup>, Б.Н. Слаутин<sup>1</sup>, А.А. Кошкина<sup>1</sup>, А.Р. Махмутов<sup>1</sup>, И.Д. Бадьин<sup>1</sup>, А.А. Рябин<sup>1</sup>,  
В.С. Горшков<sup>2</sup>, А.Л. Холкин<sup>1,3</sup>, S.-K. Lin<sup>4</sup>, R.N. Nasara<sup>4</sup>, В.Я. Шур<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ИЕНиМ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002, ул. Мира, 19

<sup>2</sup> независимый исследователь, Екатеринбург, 620142, ул. Белинского 156-100

<sup>3</sup> Dep. of Physics and CICECO, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

<sup>4</sup> National Cheng Kung University, Tainan City 701, Taiwan (R.O.C.)

тел./факс: +7 (343) 261-7436, эл. почта: [dmitry.pelegov@urfu.ru](mailto:dmitry.pelegov@urfu.ru)

Актуальность исследования материалов для литий-ионных аккумуляторов довольно очевидна. Портативная электроника, которая стала возможной благодаря изобретению литий-ионных аккумуляторов, уже привела к значительным экономическим и социальным переменам мирового сообщества. Сейчас не менее значительные перемены происходят в еще двух областях экономики – транспорте (переход на электрический транспорт) и энергетике (стационарные системы накопления энергии для альтернативной энергетики и интеллектуальные сети). Именно благодаря электротранспорту и энергетике возродился исследовательский интерес к таким материалам как титанат лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) со структурой шпинели и железофосфат лития  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) со структурой оливина.

Несмотря на не самые высокие значения ёмкости и потенциала, LTO и LFP заняли свою нишу в динамично растущем рынке литий-ионных аккумуляторов благодаря высокой безопасности, циклируемости и стабильности при высоких скоростях заряда-разряда. Общей проблемой данных материалов является необходимость их производства в ультрадисперсном (субмикронном) состоянии в связи с малыми значениями ионной (в большей степени LFP) и электронной (в большей степени LTO) проводимости. Таким образом, исследование нестехиометрии таких материалов становится актуальным как для решения задачи изменения свойств LTO и LFP при помощи модификации структуры, так и контроль качества при крупномасштабном производстве ультрадисперсных порошков.

Использование спектроскопии КРС для исследования структуры не LTO и LFP не является чем-то новым или оригинальным. Применительно к LTO можно упомянуть мало известную мировому сообществу работу на русском языке Проскуряковой с соавторами [1] или значительно более известную работу Леонидова с соавторами [2]. Однако в дальнейшем, практически во всех работах (более 100 только для одного LTO) спектроскопии КРС используется как инструмент, вспомогательный по отношению к рентгеноструктурному анализу, и помогающий показать отсутствие или наличие примесных фаз. Никаких попыток использования СКРС для описания дефектности оксидных электродных материалов, как это с успехом показано для различных углеродных материалов [3] предпринято не было.

В своей работе мы показываем возможность использования спектроскопии КРС для анализа нестехиометрии LTO и LFP, а также поднимаем вопросы особенности исследования оксидных материалов в различных атмосферах (кислородной и инертной). Для этого мы предлагаем использовать накопление и статистическую обработку больших числа спектров КРС [4].

### Литература

- [1] Е.В. Проскурякова и др. // ЖНХ. 1983. Т. 28, вып.6, С.1402-1406
- [2] И.А. Леонидов и др. // ФТТ. 2003. Т.45, вып.11. С.2079-2084.
- [3] M.A. Pimenta et al. // PCCP. 2007. Т.9, вып.11. С.1276-1290.
- [4] D.V. Pelegov et al. // JPS. 2017. Т.346, вып.11. С.143-150.

# Вклад резонансов Ферми и Дарлингга-Деннисона в формирование спектров комбинационного рассеяния водных растворов амфифильных соединений

И.В. Пластинин<sup>1</sup>, С.А. Буриков<sup>1,2</sup>, Т.А. Доленко<sup>1,2</sup>, С.А. Доленко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет,

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцина,  
119991, ГСП-1, г. Москва, ул. Ленинские горы, д.1, стр.2,  
тел: +7 (951) 994 64 01, эл. почта: [plastinin\\_ivan@mail.ru](mailto:plastinin_ivan@mail.ru)

В работе представлены результаты экспериментального исследования роли резонансов Ферми и Дарлингга-Деннисона в формировании спектров комбинационного рассеяния (КР) воды, водно-этанольных растворов с содержанием этанола 20 и 70 об. % и водных растворов октаноата натрия с концентрациями от 0.1 до 2 М (Рис.1). Анализ широких спектральных полос проведен с помощью генетических алгоритмов. Получены оценки константы взаимодействия  $W$  резонанса Ферми для всех образцов при комнатной температуре. Установлено, что константа взаимодействия резонанса Ферми  $W$  принимает наибольшее значение для раствора с концентрацией этанола 20 об. %, что хорошо согласуется с данными о наличии в растворе при этой концентрации этанола клатратных структур с сильными водородными связями [1]. Для растворов октаноата натрия в области критической концентрации мицеллообразования (0.3-0.4 М) константа взаимодействия резко возрастает, что объясняется наличием жидкого полиморфного перехода молекул воды в окрестности образующихся мицелл [2]. Определены положения уровней обертонов симметричных и асимметричных валентных колебаний, участвующих в резонансе Дарлингга-Деннисона. Полученные данные свидетельствуют о существенном вкладе резонансов Ферми и Дарлингга-Деннисона в формирование полос комбинационного рассеяния воды и водно-этанольных растворов.

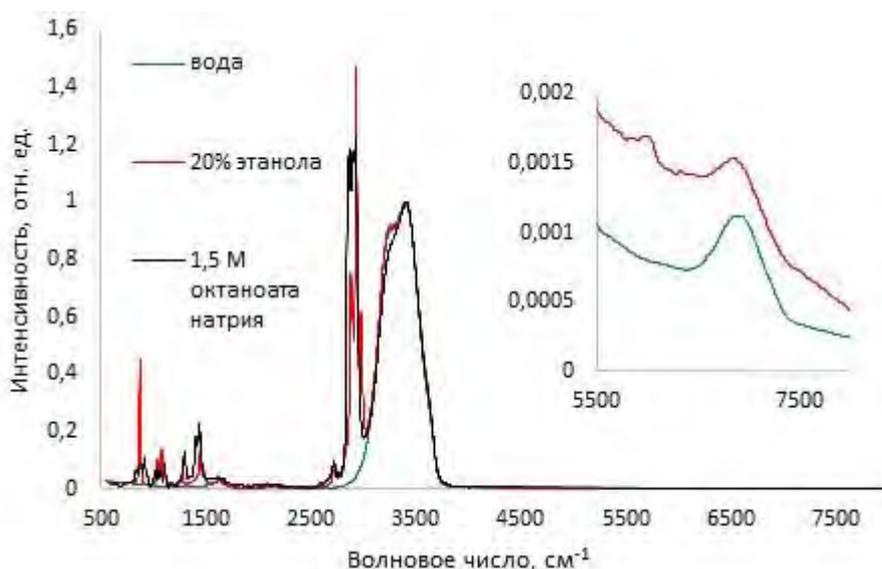


Рис.1. Поляризованные спектры КР воды, 20%-го раствора этанола в воде и водного раствора октаноата натрия с концентрацией 1,5 М.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда 14-11-00579.

## Литература

[1] T.A. Dolenko, S.A. Burikov, S.A. Dolenko, A.O. Efitorov, I.V. Platinin, V.I. Yuzhakov, S.V. Patsaeva. Raman Spectroscopy of Water-Ethanol Solutions: the Estimation of Hydrogen Bonding Energy and the Evidence of Clathrate-like Structures. *J. of Phys. Chem. A*, 2015, v.119, N. 44, pp.10806-10815.

[2] Mirgorod Yu. A., Dolenko T. A. Liquid Polyamorphous Transition and Self-Organization in Aqueous Solutions of Ionic Surfactants. *Langmuir*, 2015, v.31, N31, pp. 8535-8547.

## Методология исследования микобактерий туберкулеза с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния

А.Ю. Зюбин<sup>1</sup>, А.И. Лаврова<sup>2,3</sup>, О.А. Маническа<sup>2</sup>, М.З. Догонадзе<sup>2</sup>, И.Г. Самусев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград,  
236016, А. Невского, 14

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский НИИ фтизиопульмонологии, Санкт-Петербург, 191036, Лиговский пр., д.2-4

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,  
199034 Университетская наб, 7/9

тел: +7 (906) 2127492, эл. почта: [azubin@mail.ru](mailto:azubin@mail.ru)

В настоящее время ведется активный поиск неинвазивных спектральных методов для исследования биологических структур [1,2]. Спектроскопия комбинационного рассеяния широко применяется в исследованиях биологических молекул: белков, клеток, бактерий. Однако, ввиду индивидуального подхода к постановке эксперимента комбинационного рассеяния для отдельного биологического объекта, так сложностей, возникающих при интерпретации спектральных данных, разработка методологии спектрального анализа для анализа отдельных биологических объектов является актуальной.

В данной работе отражены результаты исследований по разработке методологии спектральной идентификации деактивированных легочных штаммов *Mycobacterium tuberculosis*. С помощью гелий-неонового лазера ( $\lambda = 632,8$  нм) был получен спектральный отклик и идентифицирован состав клеточной стенки микобактерий референтных штаммов туберкулеза. В частности была выделена спектральная составляющая слоя миколовых кислот.

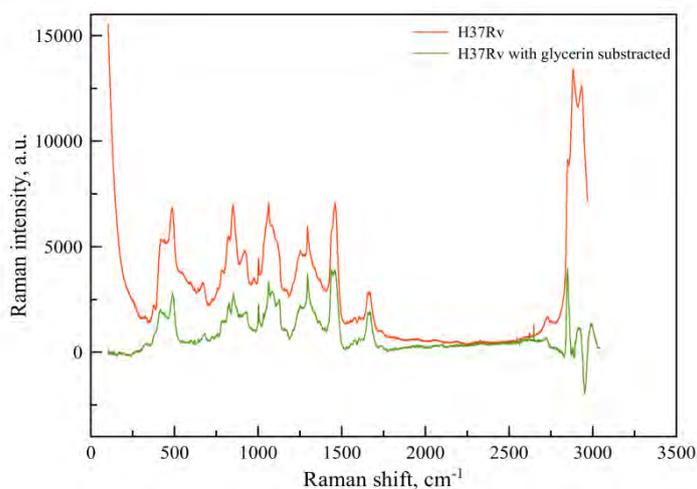


Рисунок 1. Спектр комбинационного рассеяния микобактерии штамма H37Rv с глицерином (красная кривая) и без глицерина (зеленая кривая).

### Литература

- [1] Scully, M. O., et al. "FAST CARS: Engineering a laser spectroscopic technique for rapid identification of bacterial spores." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 99.17 (2002): 10994-11001.
- [2] Barhoumi, Aoune, and Naomi J. Halas. "Label-free detection of DNA hybridization using surface enhanced Raman spectroscopy." *Journal of the American Chemical Society* 132.37 (2010): 12792-12793.

# Интеграция методов сканирующей зондовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния

А.В. Шелаев<sup>1</sup>, В.А. Быков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ООО «НТ-МДТ», Москва, Зеленоград, 124460, проезд № 4922, дом 4, стр. 3  
тел: + 7 (499) 110-2050, факс: + 7 (499) 110-2070, эл. почта: [shelaev@ntmdt-si.com](mailto:shelaev@ntmdt-si.com)

Традиционно интеграция сканирующей зондовой микроскопии и КР спектроскопии позволяет получить более полную информацию об исследуемом объекте: будь то живая клетка, полимерный композит или нанотрубки. В докладе приведены примеры использования комбинированного зондового и КР микроскопа НТЕГРА Спектра для исследований как физических свойств поверхности (рельеф, поверхностный потенциал, магнитные или пьезоэлектрические свойства, проводимость, локальная жесткость), так и структурных свойств, измеренных с помощью КР спектроскопии. В качестве зонда используют Si кантилеверы обычной или специальной формы для оптического доступа к острию зонда сверху. Также возможно использование металлических игл в режиме туннельной микроскопии или силовой микроскопии при закреплении их на кварцевом резонаторе. Реализована возможность проводить комбинированные измерения в контролируемой жидкостной или газовой среде, что может быть важным для поддержания свойств образца или для устранения фонового КР спектра от молекул N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, присутствующих в воздухе. Конструкция спектрометра позволяет использовать для подавления лазерного излучения, как краевые фильтры, так и полосковые фильтры, что позволяет детектировать стоксово и антистоксово рассеяние, включая ТГц диапазон вплоть до 10 см<sup>-1</sup> от Рэлеевского рассеяния.

Наиболее интригующей возможностью, появляющейся при интеграции зондовой микроскопии и КР спектроскопии, является преодоление дифракционного предела пространственного разрешения за счет локального усиления поля вблизи острия зонда [1]. В микроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) для эффективного усиления КР необходимо максимально близко удерживать острие зонда у поверхности образца. Режим нерезонансной прерывисто-контактной микроскопии [2] для поддержания обратной связи по рельефу позволяет до 70% времени удерживать зонд в контакте с поверхностью, и при этом исключить боковые силы при сканировании и минимизировать силу прижатия. Кроме того, данный метод применим и для поддержания обратной связи по рельефу в жидкости и при нагреве образца, когда может наблюдаться существенный дрейф изгиба балки кантилевера.

Представленные результаты на примере чешуек оксида графена показывают, что такой способ поддержания обратной связи по рельефу позволяет эффективно усиливать КР и при этом существенно уменьшает механическое воздействие на образец и на зонд при сканировании.

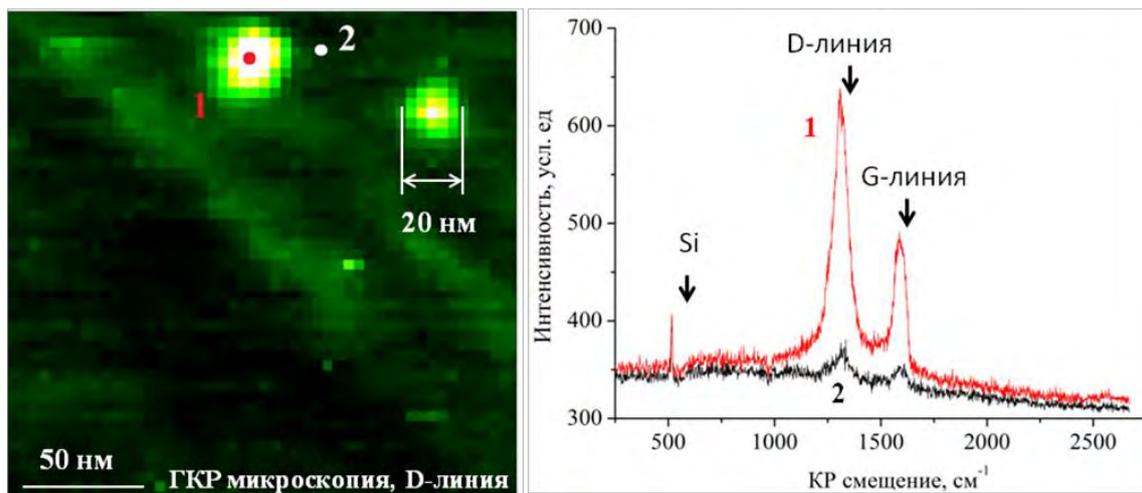


Рис. ГКР микроскопия отдельных дефектов в чешуйках оксида графена и ГКР спектры с точки 1 (вблизи дефекта) и точки 2 (на удалении 25 нм).

## Литература

- [1] T. Deckert-Gaudig, A. Taguchi, S. Kawata, and V. Deckert, Chem. Soc. Rev., vol. 46, no. 13, pp. 4077–4110, 2017.
- [2] Патент US 9,110,092 B1.

# Комбинационное рассеяние света в биомиметических липидных структурах

Н.В. Суровцев

Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск, 630090, Ак. Коптюга, 1  
тел: +7 (383) 330-7978, факс: +7 (383) 333-3863, эл. почта: [lab21@iae.nsk.su](mailto:lab21@iae.nsk.su)

Жизнедеятельность биологической клетки тесно связана с липидными структурами – ее пространственными элементами, состоящими преимущественно из жиров и жироподобных веществ. Так клеточные мембраны и мембранные органеллы состоят преимущественно из фосфолипидных слоев, а энергетическая функция клеток в значительной степени реализуется за счет использования энергии липидных капель. Для биологии важно знать, как устроены липидные структуры, и как они функционируют. Часть этих проблем может быть переадресована физикам в виде задач описания структуры, состава и динамического отклика липидных структур. Для поиска ответа на некоторые вопросы клеточные липидные структуры могут быть заменены их синтезированными аналогами (биомиметиками), которые более удобны для исследований.

В настоящем докладе отражен опыт нашей группы по применению спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) при характеристике синтетических фосфолипидных мембран и липидных гранул живых клеток. Так чувствительность полосы КРС растягивающих колебаний СС связей к конформационным состояниям углеводородных хвостов можно использовать для описания статистики конформационных состояний фосфолипидных бислоев как функции температуры. Этот подход позволил нам предложить достаточно простую модель конформационных состояний этих гидрофобных хвостов и описать их заселение при повышении температуры [1]. Спектр колебаний групп  $\text{CH}_2$  чувствителен как к конформационному состоянию неполярной цепи так и к взаимодействию фосфолипидных молекул в слое. Поэтому сравнение поведения линий СС и  $\text{CH}_2$  позволяет делать выводы о характере латерального взаимодействия и/или взаимного расположения молекул. Например, этим способом можно показать наличие дефектов в структуре мембран ненасыщенных липидов [2], которые заполняются при добавлении холестерина [3]. Нарботки по характеристике конформационных состояний синтетических мембран были использованы при применении спектроскопии КРС для изучения эмбрионов млекопитающих и эффектов возникающих при их криоконсервации. Так спектры КРС липидных гранул эмбрионов млекопитающих позволяют дать оценку для степени ненасыщенности глицеридов, входящих в их состав, а по поведению спектральной формы полосы колебаний СН групп можно изучать фазовый переход, происходящий в эмбрионах при криоконсервации [4].

Фосфолипидный слой имеет характерную толщину около 3 нм, что позволяет предсказать существование собственных колебаний мембраны как целого в диапазоне  $10\text{-}20\text{ см}^{-1}$ . Недавно эти моды были обнаружены в замороженных водных суспензиях многослойных фосфолипидных везикул [5]. Детальное изучение температурной зависимости низкочастотного спектра КРС в водных суспензиях многослойных везикул различных фосфолипидов позволяет сделать заключение, что собственные моды видны только в том случае, когда вода находится в состоянии льда, а бислоем в состоянии геля. Для жидкой воды или флюидного состояния фосфолипидного слоя колебательные моды мембраны передемпфируются. Частота этих мод определяется отношением скорости звука и толщины мембраны, ширина пика отражает как однородное уширение, так и неоднородное уширение из-за локальных неоднородностей, а проявление колебательных мод бислоя или монослоя зависит от взаимодействия между липидными слоями. Поэтому низкочастотный спектр КРС фосфолипидных мембраны хранит в себе много полезной информации о ее структуре, но для правильного описания спектра и уточнения его природы необходимы дальнейшие исследования.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ No. 16-03-00664.

## Литература

- [1] A.A. Dmitriev, N.V. Surovtsev // J. Physical Chemistry B 2015. V. 119 P.15613.
- [2] N.V. Surovtsev, N.V. Ivanisenko, K.Y. Kirillov, S.A. Dzuba // J. Physical Chemistry B 2012. V. 116. P.8139.
- [3] N.V. Surovtsev, S.A. Dzuba // J. Chemical Physics 2014. V.140. P.235103.
- [4] K.A. Okotrub, S.Y. Amstislavsky, N.V. Surovtsev // Archives of Biochemistry and Biophysics. 2017. V. 635. P.37.
- [5] N.V. Surovtsev, A.A. Dmitriev, S.A. Dzuba // Physical Review E 2017. V.95.

# Применение спектроскопии комбинационного рассеяния света для изучения фазовых переходов липидов в замораживаемых ооцитах и эмбрионах млекопитающих

К.А. Окотруб<sup>1</sup>, В.И. Мокроусова<sup>2</sup>, С.Я. Амстиславский<sup>2</sup>, Н.В. Суровцев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН,  
Новосибирск, 630090, пр. Академика Коптюга, 1

<sup>2</sup> Институт цитологии и генетики СО РАН,  
Новосибирск, 630090, пр. Академика Лаврентьева, 10  
тел: +7 (383) 330-79-78, эл. почта: [okotrub@iae.nsk.su](mailto:okotrub@iae.nsk.su)

Несмотря на то, что технология криоконсервации уже стала неотъемлемой частью современной биологии, медицины и биотехнологической промышленности, успешная криоконсервация ооцитов и эмбрионов остается возможной лишь для малой доли видов млекопитающих. Во многом это связано с нехваткой знаний о процессах, протекающих в этих биологических объектах в ходе их замораживания и оттаивания. В основе практически всех механизмов криоповреждений лежат фазовые переходы, протекающие при замораживании биологических клеток. Достаточно подробно изучены последствия кристаллизации льда. Известно, что формирование льда приводит к увеличению концентрации водного раствора, а также к механическим повреждениям клеток. Существенно менее изученными являются фазовые переходы липидов в клетках, и связанные с этими переходами механизмы повреждения. Считается, что кристаллизация липидов приводит к перераспределению разных типов липидов в липидных структурах клеток, нарушениям в работе связанных с липидными слоями интегральных белков. Если для изучения кристаллизации льда достаточно методов оптической криомикроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии, наблюдение фазовых переходов липидов в клетках является более сложной задачей, для решения которой больше подходят методы колебательной спектроскопии.

Настоящий доклад посвящен применению метода комбинационного рассеяния света (КРС) для изучения фазовых переходов липидов в замораживаемых преимплантационных эмбрионах мыши и домашней кошки. Были получены спектры КРС от замораживаемых ооцитов и эмбрионов *in situ*, в температурном интервале от  $-115$  до  $+20$  °С. Исследован спектральный диапазон валентных СН колебаний. Показано что метод КРС подходит для изучения фазовых переходов как в объектах богатых липидными гранулами (эмбрионы и ооциты кошки), так и клетках с малым содержанием липидов (эмбрионы мыши [1]). В случае клеток кошки интенсивность вклада липидных гранул достаточна для того чтобы отслеживать фазовое состояние липидов в одиночных клетках в ходе их замораживания. Благодаря высокой интенсивности вклада липидов для спектров КРС ооцитов и эмбрионов домашней кошки также оказалось возможным изучить также диапазоны валентных С–С и С=О колебаний.

Данные КРС свидетельствуют о том, что фазовый переход в изучаемых клетках начинается при температурах около  $-3$  °С. По спектрам КРС от липидных гранул ооцитов и эмбрионов кошки была сделана оценка степени ненасыщенности ацильных цепочек липидов  $N_{C=C}/N_{CH_2+CH_3}=0.0925$ , что соответствует  $\sim 1.2$  С=С связи на одну углеродную цепочку С18. Температурные изменения С=О полосы указывают на то, что при фазовом переходе упорядочение ацильных цепей и формирование порядка во взаимном расположении молекул могут происходить при различных температурах. Разные типы клеток претерпевают фазовые переходы липидов по-разному, также из спектров КРС разных клеток следует что в замороженном состоянии фазовый состав липидных гранул также различен. Продемонстрированы некоторые возможности метода КРС по изучению пространственного распределения липидов в замораживаемых клетках.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-04-01221.

## Литература

- [1] К.А. Okotrub, S.Y. Amstislavsky, N.V. Surovtsev. // Arch. Biochem. Biophys. 2017. V.635 P.37-43.

## Низкочастотное комбинационное рассеяние света в фосфолипидных бислоях

Д.В. Леонов<sup>1</sup>, С.В. Адищев<sup>2</sup>, Н.В. Суровцев<sup>2</sup>, С.А. Дзюба<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт Химической Кинетики и Горения, Новосибирск, 630090, Институтская, 3*

<sup>2</sup> *Институт Автоматики и Электрометрии, Новосибирск, 630090, Академика Коптюга, 1*  
тел: +7 (963) 949-8758, эл. почта: [ldmitryv.92@gmail.com](mailto:ldmitryv.92@gmail.com)

Последнее время уделяется большое внимание взаимодействиям между холестерином и различными липидами. Известно, что при определённых соотношениях между холестерином и липидом наступает пространственное разделение поверхности липидной мембраны на области различного состава и свойств (при комнатных температурах каждой области соответствует определённое фазовое состояние). Области, обогащенные холестерином, называют липидными рафтами. Они играют важную роль в функционировании живых клеток: служат центрами по сборке сигнальных молекул, регулируют перемещение белков.

Данная работа посвящена изучению взаимодействия холестерина с тремя различными фосфолипидами (DMPC, POPC, DOPC) методом низкочастотного комбинационного рассеяния света при низких температурах (100К, 170К и 240К). В низкочастотной области КР спектра можно наблюдать пики, соответствующие продольным колебаниям липидного бислоя. Пики расположены на частотах  $\sim 8-9$  см<sup>-1</sup> и  $\sim 14-17$  см<sup>-1</sup>, соответственно для колебания бислоя и монослоя. Поскольку концентрация холестерина влияет на механические свойства мембраны, то это сказывается на положении и ширину пиков. По интенсивности колебаний можно судить о силе сцепления между монослоями в бислое, т.к. при хорошем контакте между слоями мода монослоя является запрещённой в КР.

По результатам исследований трёх различных систем были получены концентрационные зависимости (в области  $X_{\text{Chol}}$  от 0% до 50%) для положения и ширины пика, соответствующего второй гармонике колебания липидного бислоя, при низких температурах. Определены границы по концентрации холестерина где наступает разделение поверхности липидной мембраны на различные составы (фазы).

## Исследование водных суспензий многослойных везикул фосфолипидов методом спектроскопии Мандельштама-Бриллюэна при различных температурах

С.В. Адищев, Н.В. Суровцев

*Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск,*

*630090, проспект Академика. Коптюга 1*

*тел: +7 (383)-79-786, факс: +7 (383) 333-38-63, эл. почта: [adish2@ngs.ru](mailto:adish2@ngs.ru)*

Фосфолипидные везикулы служат моделью клеточных мембран, которые можно использовать для изучения различных процессов, протекающих в клетках. При исследовании многих вопросов, связанных с характеристикой мембраны, например при фазовом переходе гель-флюид в мембране, возникает необходимость в знании ее упругих свойств и скорости звука. Поэтому разработка бесконтактных и неразрушающих экспериментальных методик, которые позволяют измерять модуль упругости и скорость звука в системах, содержащих фосфолипидные мембраны, является важной задачей. До сих пор изучению скорости звука в мембранах посвящено относительно небольшое число работ, проведенных с помощью ультразвуковых методик, ограниченных мегагерцовым диапазоном [1]. Этот диапазон перекрывается с характерным релаксационным откликом мембран, что усложняет интерпретацию экспериментальных данных. Желательно определять скорость звука в гигагерцовом диапазоне. Еще более существенным недостатком ультразвуковых методов является необходимость непосредственного контакта генератора и детектора с исследуемым материалом. Спектроскопия рассеяния Мандельштама-Бриллюэна (РМБ), являясь методом оптической спектроскопии, свободна от этого недостатка и позволяет определять скорость звука в гигагерцовом диапазоне. Ранее эта методика лишь несколько раз была применена для фосфолипидных мембран. Одной из наиболее известных в этой области является работа [2], выполненная на многослойном образце, приготовленном на подложке. До настоящего времени РМБ не применялось для определения модуля упругости в суспензиях фосфолипидных везикул

Данная работа посвящена разработке экспериментальной методики, основанной на спектроскопии РМБ, для исследования водных суспензий многослойных везикул фосфолипидов при различных температурах на примере фосфолипида DPPC (1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine). Из зависимости спектра РМБ от толщины образца проведена редукция спектра РМБ к режиму однократного рассеяния. Получены спектры РМБ суспензий многослойных везикул фосфолипидов DPPC, определены позиции и ширины линий РМБ. Исследована температурная зависимость позиции линии, ее изменение при переходе гель-флюид. Из сравнения с поведением линий РМБ поликристаллического льда ( $T < 0^\circ\text{C}$ ) и воды ( $T > 0^\circ\text{C}$ ) выделен вклад фосфолипидных слоев в спектр РМБ. Анализ данных позволил оценить значение модуля упругости и его зависимость от температуры.

### **Литература**

- [3] T. Heimburg // *Biochimica et Biophysica Acta*, v. 1415, 1998, pp. 147-165
- [4] Manglkammer W., Kruger J/K. // *J. Phys. IV*, 129, 2005, pp. 65-67

# Исследование комбинационного рассеяния света от везикул насыщенных фосфолипидов

Ю. В. Зайцева<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск, 630090, проспект Академика Коптюга, 1*

<sup>2</sup> *Новосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090, Пирогова, 2  
тел: +7-953-782-8832, эл. почта: [julmari3@mail.ru](mailto:julmari3@mail.ru)*

Липидный бислой характеризуется фазовым переходом из упорядоченного гелевого состояния в разупорядоченное флюидное. Однако изменения конформационных состояний липидных хвостов происходят и при температурах ниже температуры фазового перехода. Одним из методов, применяемых для изучения зависимости конформационных состояний липидных хвостов от температуры, является комбинационное рассеяние света (КРС).

В работе [1] на основе анализа спектров КРС от 5 различных фосфолипидов была предложена модель, описывающая конформационные состояния липидных хвостов. Согласно этой модели углеводородный хвост липида может находиться в основном состоянии, в разупорядоченном состоянии, либо в промежуточном кинк состоянии. Цель данной работы – получить спектры КРС от везикул насыщенных фосфолипидов DMPC и DLPC, описать температурное поведение линий в спектре КРС с помощью модели с двумя возбужденными состояниями цепи, предложенной в [1], и сравнить полученные результаты с данными ранее изученных фосфолипидов.

Экспериментально получены спектры КРС от везикул DMPC и DLPC в температурном диапазоне от 50 К до 320 К. Для каждого липида построена температурная зависимость интегральной интенсивности пика на  $1130\text{ см}^{-1}$ , соответствующего валентным С-С колебаниям. Этот пик связан с основным конформационным состоянием цепи. Температурная зависимость интегральной интенсивности этого пика описана в рамках модели с двумя возбужденными состояниями углеводородной цепи липида, сделаны оценки величин энергетических барьеров разупорядоченного состояния.

Показано, что зависимость интегральной интенсивности пика на  $1130\text{ см}^{-1}$  от температуры для DMPC подобна ранее изученным фосфолипидам. А для DLPC наблюдаются особенности, нехарактерные для более длинных липидов. Спектр КРС от везикул DLPC резко меняется не только при температуре 271 К, соответствующей фазовому переходу гель-флюид, но и при температуре 260 К. Наиболее ярко это видно по изменению формы пика С=О колебаний на  $\sim 1750\text{ см}^{-1}$ , который становится асимметричным. Интегральная интенсивность пика на  $1130\text{ см}^{-1}$  на температуре 260 К также испытывает резкий скачок. Возможно, это связано с переходом липидного бислоя DLPC в другое состояние при этой температуре.

## *Литература*

[1] Dmitriev A. A., Surovtsev N. V. J.Phys.Chem.B, 2015, 119, 15613-15622.

## Температурная зависимость зарядового состояния цитохромов в замораживаемых эмбрионах мыши

Е.А. Сажина<sup>1,2</sup>, К.А. Окопуб<sup>2</sup>, С.Я. Амстиславский<sup>3</sup>, Н.В. Суровцев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Новосибирский Национальный Исследовательский Государственный Университет,  
Новосибирск, 630090, Пирогова, 2

<sup>2</sup> Институт автоматизации и электрометрии СО РАН,  
Новосибирск, 630090, пр. Академика Коптюга, 1

<sup>3</sup> Институт цитологии и генетики СО РАН,  
Новосибирск, 630090, пр. Академика Лаврентьева, 10  
тел: +7 (383) 330-79-78, эл. почта: [alena\\_sazhina\\_9@mail.ru](mailto:alena_sazhina_9@mail.ru)

Технология криоконсервации биологических объектов, в частности преимплантационных эмбрионов, широко используется в медицине, биологических исследованиях, в хозяйстве и промышленности. Криоконсервация биологических объектов, в частности преимплантационных эмбрионов, является одним из перспективных методов сохранения вымирающих видов. В процессе криоконсервации основная проблема заключается в том, чтобы предотвратить повреждение клеток при замораживании и последующем размораживании. Во избежание повреждений, связанных с кристаллизацией воды, криоконсервацию клеток проводят по специальным протоколам с определенным температурным режимом охлаждения и нагрева, а также с добавлением криопротекторов, соединений, которые уменьшают долю льда, формирующегося в замороженных образцах. Для ряда биологических объектов уже разработаны достаточно эффективные методы криоконсервации, но не все механизмы криоповреждений и их последствия криоконсервации являются хорошо изученными. Например, плохо изученными являются механизмы, вызывающие подавление клеточного дыхания в образцах после отогрева.

Состояние дыхательной электрон-транспортной цепи в клетках можно отслеживать, изучая состояние цитохромов – белков, участвующих в процессе клеточного дыхания, в качестве переносчиков электронов. В состав этих белков входит железо-порфириновый комплекс (гем), который может находиться в окисленном или восстановленном зарядовом состоянии. При этом интенсивность резонансного комбинационного рассеяния света (РКРС) гема цитохромов чувствительна к зарядовому состоянию [1]. Изучение с помощью спектроскопии РКРС зарядового состояния цитохромов позволяет исследовать изменения в работе дыхательной электрон-транспортной цепи непосредственно в митохондриях замораживаемых клеток.

Настоящая работа посвящена исследованию зарядового состояния цитохромов в замораживаемых преимплантационных эмбрионах мыши с помощью РКРС. Были изучены эмбрионы мыши, замораживаемые в присутствии разных криопротекторов: глицерина и пропиленгликоля. Для замораживаемых клеток исследовалась кинетика изменения интенсивности РКРС цитохромов *b* и *c* типа под действием лазерного излучения на 532 нм.

В результате было показано, что при относительно высоких температурах под действием излучения происходит снижение интенсивности линий РКРС цитохромов связанное с фотоиндуцированным окислением цитохромов. Температурная зависимость скорости уменьшения интенсивности этих линий при замораживании в растворе пропиленгликоля отлична от зависимости, полученной в случае глицерина. Полученные данные по кинетике РКРС цитохромов в эмбрионах, замораживаемых в присутствии глицерина, согласуются с кинетикой РКРС исследованной ранее для цитохромов в дрожжевых клетках, замораживаемых в том криопротекторном растворе. При температурах ниже -50 °С наблюдается фотоиндуцированное увеличение интенсивности РКРС линии цитохромов на 750 см<sup>-1</sup>. Показано, что это увеличение вызвано увеличением доли цитохромов *b* типа в восстановленном зарядовом состоянии, в тоже время интенсивность линий РКРС цитохромов *c* типа продолжает снижаться.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-04-01221.

### Литература

[5] М. Kakita, V. Kaliaperumal, H. Hamaguchi. // J. Biophotonics 2012. V.5 P.20–24.

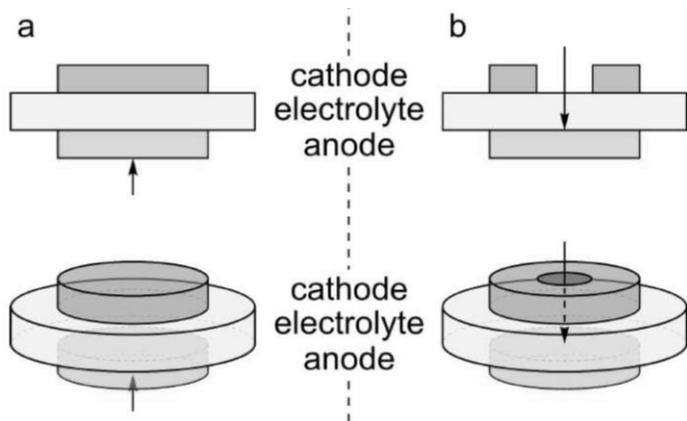
# Высокотемпературная спектроскопия КРС как метод для “in-situ” исследований механизмов токообразующих реакций в электродах твердооксидных топливных элементов

Д.А. Агарков<sup>1,2</sup>, И.Н. Бурмистров<sup>1,2</sup>, Г.М. Елисева<sup>1</sup>, И.И. Тартаковский<sup>1</sup>, Ф.М. Цыбров<sup>2</sup>,  
С.И. Бредихин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ИФТТ РАН, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9  
тел: +7 (916) 758-4930, факс: +7 (496) 522-8160, эл. почта: [agarkov@issp.ac.ru](mailto:agarkov@issp.ac.ru)

В настоящее время наиболее эффективной и экологически чистой технологией получения электрической и тепловой энергии из углеводородных топлив является технология твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Энергоустановки на ТОТЭ позволяют достигать КПД по электроэнергии до 60% (а с использованием гибридных схем с газовыми турбинами – до 70%), при использовании высокопотенциальной тепловой энергии – до 90%, ресурс работы превышает 30 000 часов. При этом, содержание в выходящих газах ( $H_2O$  и  $CO_2$ ) загрязняющих выбросов  $NO_x$  и  $CO$  в сотни раз меньше, чем у генераторов, работающих по стандартам Euro-5 и Tier-4.



Эффективность работы ТОТЭ во многом определяется кинетикой протекания окислительно-восстановительных реакций на электродах. Для оптимизации поляризационного компонента полного внутреннего сопротивления требуется детальное понимание механизма токогенерирующей реакции смены типа носителя заряда. Использование традиционных методов исследования (рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, рентгеновский энергодисперсионный анализ и другие)

затруднено по причине высокой рабочей температуры (700-900°C), разделенных газовых объемов, высоких плотностей тока, а также наличия агрессивных газовых сред. Кроме того, электрохимические методы исследования не дают информации о микро-механизмах процессов, поскольку, во-первых, являются кумулятивными, т.е. дают информацию обо всем образце в целом, а во-вторых - требуют привлечения дополнительных модельных представлений для интерпретации результатов.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) – крайне перспективный и информативный метод детального исследования электродных реакций в ТОТЭ, который к настоящему времени начал использоваться несколькими исследовательскими группами. Однако в связи с низкой глубиной проникновения лазерного излучения большинство исследований вынуждены ограничиться данными, полученными на внешних границах образцов – в геометрии возбуждения КРС, представленной на рисунке слева (а), тогда как основные электрохимические процессы протекают во внутренней, прилегающей к электролиту, области электрода. Нами была разработана и реализована специальная геометрия модельных образцов – правый рисунок (б) на базе оптически прозрачных мембран анионного проводника с противоэлектродом специальной формы, что позволило регистрировать спектры КРС из актуальной области на внутреннем интерфейсе «анод | электролит» [1].

В докладе приводятся как результаты исследований в режиме открытой цепи [2,3], так и результаты прямых “in-situ” исследований методом КРС химических превращений, происходящих вблизи контакта «анионный проводник – электрод» в зависимости от величины тока, текущего через твердооксидный топливный элемент [4]. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-79-30071).

## Литература

- [2] D.A. Agarkov et al. // ECS Transactions. 2015. V.68. i.1. p.2093-2103.
- [3] D.A. Agarkov et al. // Russ. J. Electrochem. 2016. V.52. no.7. p.600-605.
- [4] D.A. Agarkov et al. // Solid State Ionics. 2017. V.302. p.133-137.
- [5] D.A. Agarkov et al. // Solid State Ionics. 2018.

# Применение панорамной спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния для исследования структуры газовых струй с горением

Д.К. Шараборин<sup>1,2</sup>, В.М. Дулин<sup>1,2</sup>, Д.М. Маркович<sup>1,2</sup>

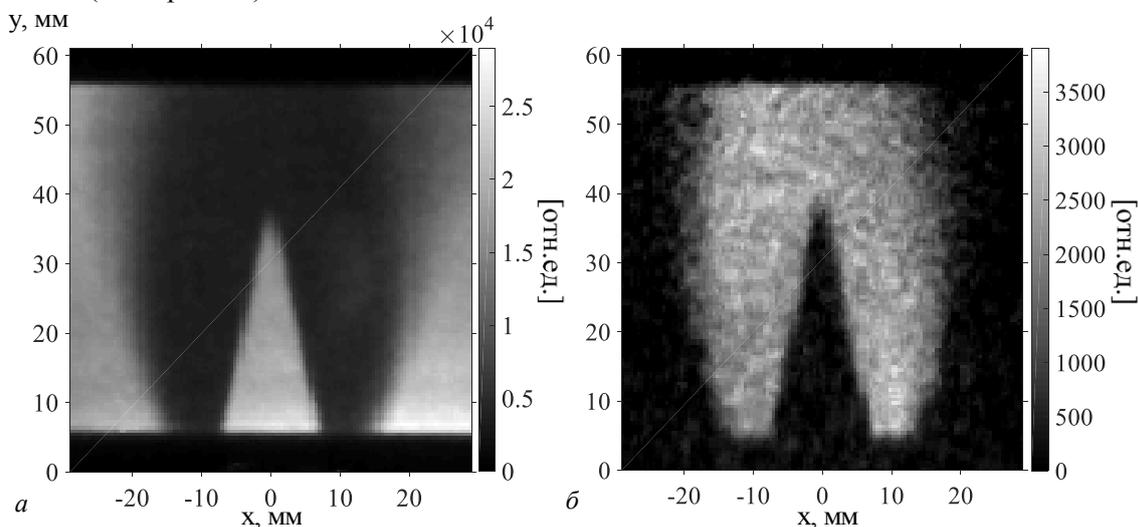
<sup>1</sup> Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск,  
630090, пр. Лаврентьева, 1

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, Новосибирск,  
630090, ул. Пирогова, 2

тел: +7 (383) 332-5678, эл. почта: [sharaborin.d@gmail.com](mailto:sharaborin.d@gmail.com)

Развитие методов диагностики газовых реагирующих потоков на основе регистрации интенсивности спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) остается актуальным и в настоящее время ввиду совершенствования оптоэлектронных устройств [1]. В настоящей работе исследована пространственная структура поля плотности и температуры в пламени предварительно перемешанной смеси с горением на основе панорамной регистрации интенсивности СКР.

Для освещения исследуемой плоскости потока использована вторая гармоника импульсного Nd:YAG лазера (532 нм, энергия импульсов длительностью  $\approx 6$  нс составляла 0.7 Дж). С использованием коллимирующей оптики лазерный луч разворачивался в «нож» шириной 45 мм и толщиной менее 0.8 мм. Ориентация вектора линейной поляризации излучения задавалась с использованием  $\lambda/2$  пластины. Для регистрации сигнала СКР (колебательно-вращательных переходов) была использована ПЗС камера с электронно-оптическим преобразователем и усилителем Princeton instruments PI-MAX-4 (фотокатод - S20, размер матрицы - 1024×1024 пикселей, динамический диапазон - 16 бит). Камера работала в режиме накопления по 250 импульсам лазера, с длительностью экспозицией при каждом импульсе в 30 нс. Для повышения соотношения сигнал-шум, было проведено пространственное осреднение по областям 8×8 пикселей. Также было проведено осреднение интенсивности изображения по 50 реализациям. В результате пространственное разрешение составило 0.5 мм. Интенсивность сигнала СКР была зарегистрирована для диапазонов  $607.3 \pm 5$  нм и  $473.3 \pm 5$  нм с использованием узкополосного перестраиваемого фильтра на жидких кристаллах (VariSpec LC).



Интенсивность локального СКР молекул азота в сечении пламени в форме конуса. Стоксовская (а) и антистоксовская (б) компоненты колебательно-вращательных переходов

Проведено сравнение результатов измерения локальной температуры на основе СКР (в том числе из распределения плотности в приближении идеального газа) с данными измерений термпарой. На основании полученных результатов сделан вывод, что отличие в значениях температуры, определенных на основе отношения стоксовской и антистоксовской составляющих СКР азота и в приближении модели идеального газа на основе стоксовской составляющей, не превышает 5% в диапазоне от 300 до 1800 К.

## Литература

[1] Ajrouche H, Lo A, Vervisch P, Cessou A. // Meas. Sci. Technol. 2015. V. 26. N. 7. P. 075501.

# Измерения в пламенах методами, основанными на эффекте Рамана

С.Ю. Федоров<sup>1</sup>, Б.Ф. Бояршинов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт теплофизики им. С.С.Кутателадзе СО РАН, Новосибирск,

630090, пр. Акад. Лаврентьева, 1

тел: +7 (383) 316-5041, факс: +7 (383) 330-8480, эл. почта: [fedorov@itp.nsc.ru](mailto:fedorov@itp.nsc.ru)

При изучении структуры газозаженных пламен использовались методы лазерной диагностики на основе комбинационного рассеяния света - спонтанного (КР) и когерентного (КАРС). В экспериментах использовалась как серийно выпускавшаяся лазерная техника, так и созданная в лаборатории. Для обработки спектров излучения, рассеянного из измерительного объема, было разработано оригинальное программное обеспечение [1]. С применением многоходовой оптической схемы было достигнуто увеличение сигнала КР [2] более, чем на порядок величины, что позволило осуществить широкополосные спектральные измерения в факеле водорода и получить профили концентрации  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$  и температуры (рис. 1).

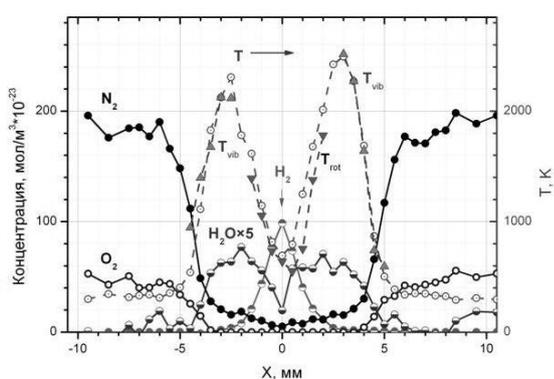


Рис. 1. Профили концентрации и температуры в водородо-воздушном диффузионном пламени.

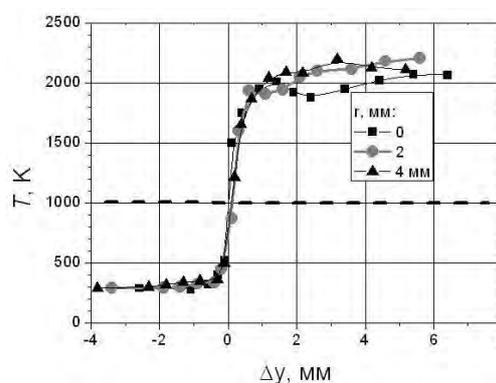


Рис. 2. Профили температуры в ячеистом пламени, совмещенные по координате точки с температурой воспламенения.

Техника КАРС применялась в комплексных исследованиях ячеистых пламен смеси пропан-бутана с воздухом, когда исключается применение зондовых методов из-за внесения возмущений в изучаемый объект. Были получены данные о температуре с пространственным разрешением 0,1–0,2 мм, которое меньше толщины фронта пламени (рис. 2). Вместе с результатами измерений скорости, полученными панорамными методами (PIV), они позволили оценить газодинамические и тепловые параметры газа, которые невозможно установить в ходе прямых измерений, в частности, распределение статического давления и интенсивности тепловыделения в непосредственной близости к фронту пламени [3].

## Литература

- [1] Федоров С.Ю. CARSSpectra v.02: свидетельство № 2017616085 Рос. Федерация; зарегистрирована в Реестре программ для ЭВМ 1 июня 2017 г. (Программа доступна на сайте: [http://www.itp.nsc.ru/Laboratory/LAB\\_2\\_1/Methods/index.html](http://www.itp.nsc.ru/Laboratory/LAB_2_1/Methods/index.html).)
- [2] С.Ю. Федоров, Б.Ф. Бояршинов. // ПТЭ. 2017. №2. С.89-93.
- [3] R.Kh.Abdrakhmanov, B.F.Boyarshinov and S.Yu.Fedorov. // ИЖМТ. 2017. V.109. P.1172-1180.

## Анализ графитового наполнителя композиционных материалов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

Д.В. Пономарева, А.В. Находнова, Е.А. Данилов, Е.И. Тимошук

АО «НИИГрафит», Москва, 111524, ул. Электродная, д.2

тел.: +7 (495) 278-0008, эл. почта: [dponomareva@grafit.org](mailto:dponomareva@grafit.org)

В настоящее время проблема теплоотвода имеет прямое отношение к надежности, долговечности и прогрессу электронных компонентов (уменьшение габаритов и увеличению удельных мощностей), а также источников тока, двигателей и других технических приложений.

Наиболее перспективными материалами для применения в качестве различных частей теплообменных устройств (радиаторы, трубки, прокладки и т.д.) являются углеродные пены (УП) [1] и полимерные композиционные материалы [2], которые по сравнению с металлами имеют широкий спектр теплофизических свойств и областей применения, низкий удельный вес, а также отличаются простотой и экономичностью производства. Модифицирование данных классов материалов графитовыми частицами позволяет получить материалы не только с высоким коэффициентом теплопроводности, но и с низким электрическим сопротивлением (минимизация «антенного эффекта» микроразнообразных устройств).

Одним из важных качеств наполнителя является дефектность структуры, в связи с чем был проведен анализ методом КР спектроскопии следующих графитовых материалов: исходный природный графит (ПГ) и ПГ, измельченный на виброистирателе и методом жидкофазной эксфолиации [3], со средними размерами частиц 200, 1 и 3 мкм соответственно. Спектры КР регистрировали в спектральном диапазоне 1200-2900  $\text{см}^{-1}$  с помощью конфокального рамановского микроспектрометра Renishaw inVia Reflex. Микроспектрометр снабжен оптическим микроскопом и охлаждаемым CCD детектором. Мощность лазерного излучения не превышала 1 мВт. Возбуждающей служила линия 532 нм твердотельного Nd:YAG-лазера с диодной накачкой.

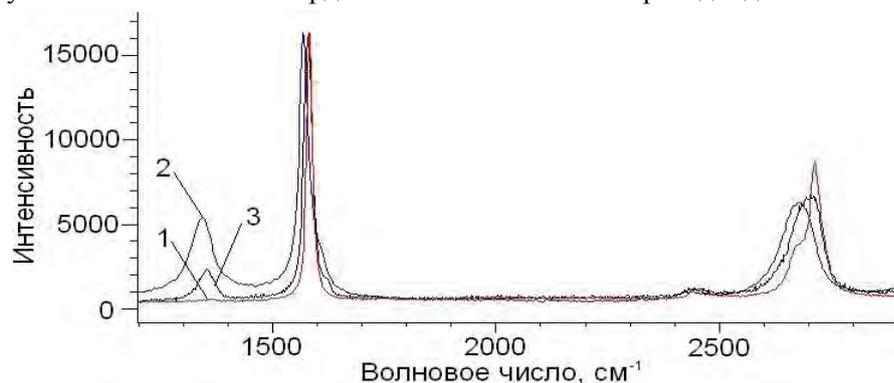


Рисунок 1. Спектры комбинационного рассеяния исходного ПГ (1), измельченного на виброистирателе ПГ (2), измельченного методом ультразвуковой эксфолиации ПГ (3).

материала, причем появление в углеродном материале небольшого количества (до 20%)  $\text{sp}^3$ -связей приводит к низкочастотному сдвигу полосы G (до 1565  $\text{см}^{-1}$ ). В спектрах КР ПГ, не являющихся идеальными монокристаллами, появляется пик в области  $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$  – D линия (disorder, defects), интенсивность которой различается для образцов различного происхождения, и имеет максимальный размер у ПГ, измельченного на виброистирателе и соответствует разупорядоченности и другим дефектам структуры кристаллитов. Увеличение дефектности приводит также к уширению линии G и росту интенсивности линии D. Пик 2D в области  $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$  соответствует графитированным материалам. Из анализа данных спектров можно сделать вывод, что наиболее подходящим для увеличения коэффициента теплопроводности композиционных материалов является исходный ПГ, благодаря своей низкой дефектности.

### Литература

- [1] N.C. Gallego. Carbon. 2003. v. 41. pp. 1461-1466.
- [2] J. Hansson. Review of Current Progress of Thermal Interface Materials for Electronics Thermal Management Applications. Proceedings of the 16th International Conference on Nanotechnology Sendai, Japan, August 22-25, 2016.
- [3] Патент РФ 2574451.

Профили КР-спектров перечисленных материалов приведены на рис. 1. Как видно из рисунка в данных спектрах проявляется интенсивная линия – G (graphite), которая наблюдается в спектрах КР на частоте  $\sim 1580 \pm 5 \text{ см}^{-1}$  и является доказательством наличия гексагональных графитовых слоев  $\text{sp}^2$  углерода в структуре

## Применение спектроскопии комбинационного рассеяния света для исследования элементов кремниевой фотоники

О.И. Семенова<sup>1</sup>, М.Л. Косинова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, Новосибирск,  
630090, Лаврентьева, 13*

<sup>2</sup> *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск,  
630090, Лаврентьева, 3*

*тел: +7 (383) 330-8591, факс: +7 (383) 333-2771, эл. почта: [oisem@isp.nsc.ru](mailto:oisem@isp.nsc.ru)*

Актуальными в настоящее время являются разработки фотонных интегральных схем для задач записи, передачи, обработки и хранения информации. Основным материалом для их создания является кремний, что позволяет интегрировать оптические схемы с электронными и использовать КМОП-технологии, используемые в микроэлектронике. Для применения кремния в качестве материала активных элементов фотоники таких, как электрооптические модуляторы, требуется наличие нелинейных оптических свойств. Экспериментально и теоретически было установлено, что в результате анизотропной деформации, понижающей симметрию кристаллической решетки, в кремнии проявляются свойства нелинейно оптического материала [1,2]. Среди разных технологических приемов введения напряжений наиболее перспективным является плазмохимическое осаждение пленок диэлектриков с высокими внутренними механическими напряжениями.

Представлены результаты исследования кремниевых волноводных структур с использованием метода КРС. Тестовые структуры создавались на пластинах КНИ по технологии КМОП (комплементарная структура металл-оксид-полупроводник) с травлением в индуктивно-связанной плазме. В качестве оптических покрытий волноводов использовали пленки SiN<sub>x</sub>:H и SiC<sub>x</sub>Ny:H с высоким коэффициентом пропускания в телекоммуникационном диапазоне длин волн (1550 нм) и большими значениями внутренних механических напряжений растяжения. Измерения спектров комбинационного рассеяния производилось с помощью Horiba HR 800 micro Raman spectrometer. В качестве источника возбуждения использовалось излучение лазера с длиной волны  $\lambda = 532$  nm, регистрация сигнала осуществлялась в конфигурации на отражение. Особенностью прибора является высокое пространственное разрешение, режим автоматизированного высокоскоростного картирования. Это позволило сформировать массив из более 100 микрорамановских спектров и построить карту распределения интенсивностей сигнала при сканировании поперек волновода.

Показано, что нанесение пленок нитрида и карбонитрида кремния привело к появлению сжимающих напряжений в кремниевом волноводе, что зафиксировано сдвигом положения максимума основного пика рассеяния на LO – фонах кремния в сторону более высоких значений волновых чисел. Особенно сильное напряжение наблюдалось на краях волновода. Оценка величин сжимающих напряжений в кремниевом волноводе с верхним слоем нитрида кремния и карбонитрида кремния дает 350 и 250 МПа соответственно, что достаточно для появления в кремнии нелинейных оптических свойств (эффект Поккельса).

### *Литература*

- [1] R.S. Jacobsen et al. // Nature, 2006, v.441, P. 199-202.
- [2] C. Schriever et al. // Adv. Optical Mater. 2015, v.3, P.129-136.

# Температурная зависимость спектральных свойств двойных перовскитов типа $KMe(XeNaO_6)$

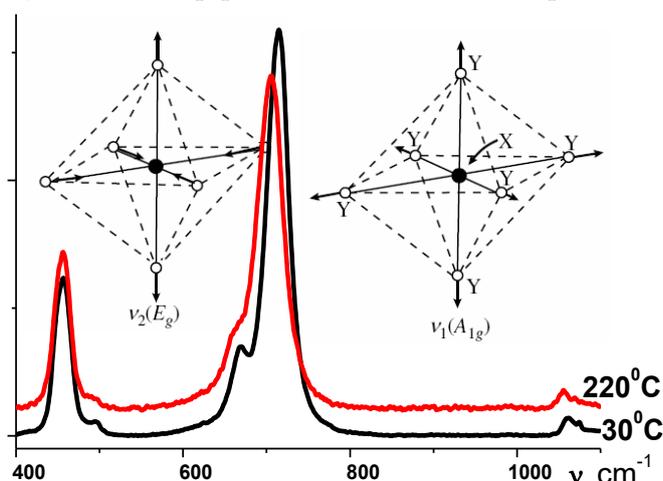
А.А. Аверин<sup>1</sup>, С.Н. Битвин<sup>2</sup>, С.А. Каштанов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва, 119071, Ленинский проспект, 31к.4 эл. почта: [alx.av@yandex.ru](mailto:alx.av@yandex.ru)

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет

<sup>3</sup> ИПХФ РАН, Черноголовка

Поведение ксенон-содержащих минералов представляет значительный интерес для геохимии благородных газов. В работе представлены результаты исследования спектров комбинационного рассеяния двойных перовскитов типа  $KMe(XeNaO_6)$ , где  $Me=Ca, Ba, Sr$ ; структура этих соединений была описана в [1]. КР спектры перовскитов получены в диапазоне температур от  $30^\circ\text{C}$  до  $450^\circ\text{C}$  в воздушной атмосфере с использованием камеры Linkam TS600.



В качестве примера на рис. 1 представлены спектры  $KSr(XeNaO_6)$  для нескольких температур. Для данного соединения характерно смещение и уширение линий при  $\sim 716\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) и  $\sim 670\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) (валентные колебания Хе-О в  $[XeO_6]^{4-}$ ) в низкочастотную область, однако положение полосы около  $457\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_3$ ), отвечающей деформационному колебанию Хе-О в  $(XeO_6)^{4-}$  [2,3], практически не имеет температурного сдвига. После разложения все изученные соединения переходят в карбонаты соответствующих щелочноземельных металлов, что объясняется взаимодействием с

атмосферным  $CO_2$ . При скорости нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  для всех соединений наблюдается плавное уменьшение интенсивностей характеристических линий Хе-О в спектре в зависимости от температуры нагрева.

Показано, что происходит постепенное уменьшение интенсивностей характеристических линий (Хе-О) и увеличение вклада линий (при температурах выше  $320^\circ\text{C}$ ), относящихся к колебанию  $CO_3^{2-}$  ( $\sim 1070\text{ см}^{-1}$ ), что говорит о постепенном разложении изученных соединений. Полное разложение наблюдается около  $420^\circ\text{C}$ , что удовлетворительно согласуется с данными ДСК.

Согласно спектральным данным, с повышением температуры уменьшения симметрии полиэдра  $(XeO_6)^{4-}$  не происходит, т.к. положение линии ( $\sim 457\text{ см}^{-1}$ ) деформационного колебания остается постоянной. С другой стороны, наблюдается низкочастотное смещение линии валентного колебания ( $\sim 716\text{ см}^{-1}$ ), что говорит о “симметричном” распухании полиэдра  $(XeO_6)^{4-}$ , ослаблении связи Хе-О и последующем разложении Хе-содержащего соединения.

## Литература

- [1] S. N. Britvin et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 14340–1434
- [2] J.L. Peterson et al. // *Inorg. Chem.* 1970, V. 9, №3, 619-621
- [3] K. Nakamoto. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A.* Wiley, 2009. 419p.

# Spectroscopic investigation of rGO nanowires obtained by laser annealing beyond the diffraction limit of light

Ma Bing<sup>1</sup>, R. D. Rodriguez<sup>1</sup>, A. Lipovka<sup>1</sup>, G. Murastov<sup>1</sup>, M.M. Chehimi<sup>2</sup>, P. Postnikov<sup>1</sup>, E. Sheremet<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Tomsk Polytechnic University, Lenina ave. 30, 634034, Tomsk, Russia

<sup>2</sup> Université Paris Est, ICMPE (UMR7182), CNRS, UPEC, F-94320 Thiais, France

phone: +7 923 432 23 27, email: [raulmet@gmail.com](mailto:raulmet@gmail.com), [www.TERS-team.com](http://www.TERS-team.com)

Since its discovery in 2004 and its Nobel Prize distinction in 2010, graphene has fueled the interest of the scientific community due to its unique and useful properties: mechanical, electrochemical stability, high electron mobility, and optical transparency. In this regard, graphene oxide (GO), the oxidized form of graphene, has also attracted the interest of the community working on these novel 2D materials. In particular, since graphene oxide has several advantages over graphene such as: easy and inexpensive production and water solubility. One of the most significant benefits that GO has over graphene is the possibility to easily control the electrical conductivity, hydrophilicity, and degree of transparency by tuning its level of oxidation. The so-called reduced graphene oxide (rGO) is a derivate of GO that is made more graphene-like after a chemical, thermal, or light irradiation treatment. rGO has inspired a significant number of graphene-based devices including single-atom transistors and various types of the sensors. The transformation of GO to rGO by laser annealing is an efficient, easy-to-make and environmentally friendly method to obtain graphene-like materials with arbitrary geometries (patterning). Raman spectroscopy is the tool of choice in the analysis of carbon nanomaterials. In particular, the degree of reduction of rGO by Raman spectroscopy was previously investigated by Claramunt *et al.* They reported that between the D and G bands, there are three other bands, the so-called interbands D\*, D', D'', that need to be considered in the analysis of the Raman spectra from rGO samples obtained by laser annealing. It was reported the correlation between the oxygen content and the characteristics of D\*, D', D''. The dependency of these bands on the degree of reduction reflected by the oxygen content was verified by X-ray diffraction. However, we found that in many cases such analysis is not sufficient, and even inaccurate, due to the large uncertainties in the fitting of interbands for the analysis of rGO made by laser reduction. In this work, we report a systematic investigation of laser-reduced rGO patterns by Raman spectroscopy. Using different laser irradiation parameters allowed us to control the degree of reduction in the rGO patterns. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used as a benchmark for the accurate evaluation C/O content. The electrical conductivity of the different rGO patterns was also evaluated. A novel empirical model correlating the oxygen content as deduced from XPS and the Raman spectroscopy analysis of the D and G bands will be discussed. A further step will be presented correlating the different laser irradiation parameters, degree of reduction, and electrical conductivity. This work opens the door to the fast and accurate investigation of rGO micropatterns made by laser irradiation using an alternative analysis based on Raman spectroscopy.

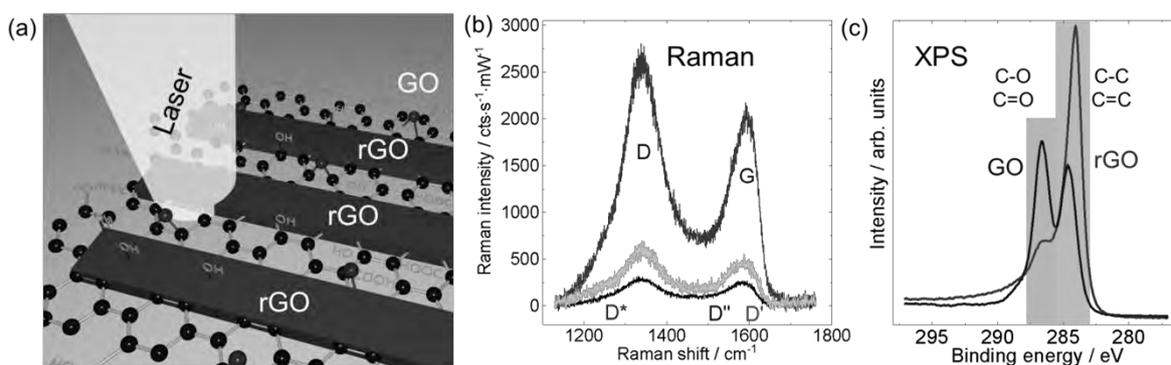


Figure: (a) Schematics of the laser patterning reduction of GO. (b) Raman and (c) XPS results on GO films with different reduction

## Reference

- [1] Sergi Claramunt, Aida Varea. The Importance of Interbands on the Interpretation of the Raman Spectrum of Graphene Oxide. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119 (18), pp 10123–10129.

## Nanoscale mapping of optical absorption with tip-enhanced photo-thermal expansion

Raul D. Rodriguez<sup>1</sup>, Adarsh Reddy<sup>2</sup>, Teresa I. Madeira<sup>2</sup>, Harsha Shah<sup>2</sup>, Ashutosh Mukherjee<sup>2</sup>, Eugene Bortchagovsky<sup>3</sup>, Evgeniya Sheremet<sup>1</sup>, and Dietrich R.T. Zahn<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Tomsk Polytechnic University, Lenina ave. 30, 634034, Tomsk, Russia

<sup>2</sup> Chemnitz University of Technology, 09107 Chemnitz, Germany

<sup>3</sup> Institute of Semiconductor Physics of NASU, pr. Nauki 41, Kiev 03028, Ukraine  
phone: +7 923 432 23 27, email: [raulmet@gmail.com](mailto:raulmet@gmail.com), [www.ters-team.com](http://www.ters-team.com)

The diffraction limit of light was regarded as a fundamental unbreakable barrier that prevented the optical observation of objects with sizes smaller than half the light wavelength, until super resolution optical methods and near-field optics enabled overcoming this constraint. Here we report on a new approach based on tracking the light induced thermal expansion of a sample (nano-vis). A commercial atomic force microscopy system is coupled to a mechanical switch for modulated excitation of the sample with visible light. This simple configuration allows detecting small changes in the nano-object volume. Contrary to nano-IR that is based on the detection of molecular and lattice vibrations, the principle behind nano-vis involves tracking the sample expansion due to heat generated from electronic transitions and scattering during de-excitation as a consequence of optical absorption in the visible spectral range. The sensitivity and spatial resolution are further improved by the combined effect of electric field enhancement obtained by the excitation of localized surface plasmons, and synchronization of mechanical resonance of the tip-cantilever system with the intermittent light excitation. Our concept is demonstrated by the analysis of a two-dimensional material (GaSe) on crystalline carbon and by an array of multi-walled carbon nanotubes in a silicon oxide matrix. The unprecedented spatial resolution of nano-vis below 10 nm and the versatile implementation of this method open new opportunities in tip-enhanced nanospectroscopy.

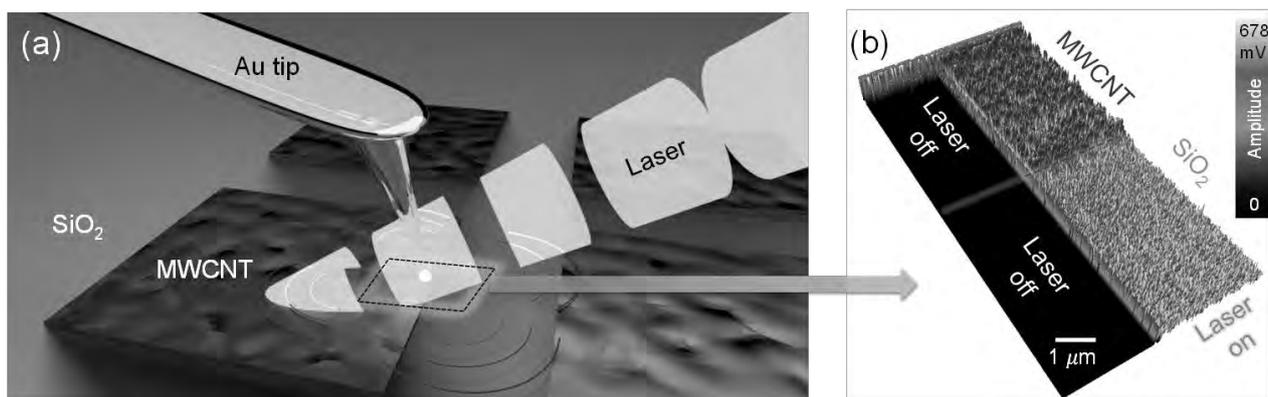


Figure 1: (a) Schematics of the nano-vis experiment with a Au cantilever-tip and a multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) sample intermittently illuminated by a chopped laser beam. (b) nano-vis photo-thermal amplitude image of the MWCNT/SiO<sub>2</sub> interface with half of the image acquired in dark (laser off), and with illumination (laser on), showing the effect of the laser illumination in the image contrast.

# Фазовые переходы в KDP при комнатной температуре и давлении до 10 ГПа в спектре КРС

В.А. Абалмасов<sup>1</sup>, С.В. Горяйнов<sup>2</sup>, Н.В. Суровцев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск,  
630090, пр. Академика Коптюга, 1

<sup>2</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, 630090,  
пр. Академика Коптюга, 3

тел: +7 (383) 330-9048, факс: +7 (383) 330-8878, эл. почта: abalmassov@iae.nsk.su

Кристалл дигидрофосфата калия (KDP) образованный водородными связями, подобно воде, имеет сложную фазовую диаграмму [1]. Фазовые состояния кристалла при комнатной температуре до давления 10 ГПа были ранее изучены с помощью нейтронного рассеяния и рентгеноструктурного анализа [1]. Полученные нами данные по комбинационному рассеянию света (КРС) также указывают на фазовые переходы при давлении около 2.7 и 8 ГПа на основании расщепления линии деформационной моды фосфатного тетраэдра  $\nu_2$  в диапазоне частот 300-400  $\text{cm}^{-1}$  [2, 3] (Рисунок 1). Мы отмечаем, что подобное расщепление также наблюдается в спектре КРС при сегнетоэлектрическом фазовом переходе при температуре 123 К и атмосферном давлении (Рисунок 2).

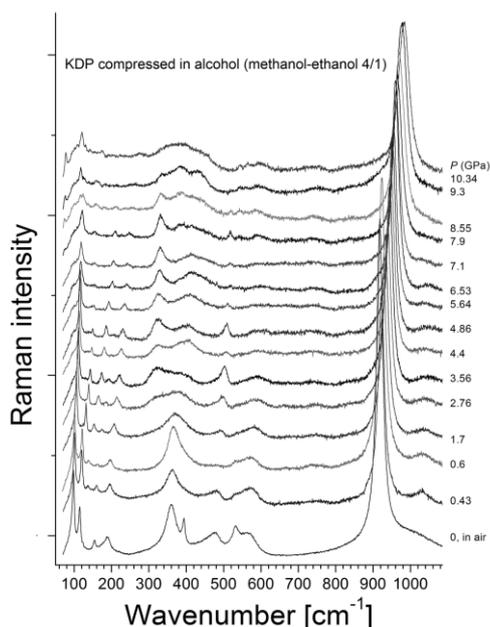


Рисунок 1. Спектр КРС кристалла KDP при комнатной температуре и давлении до 10 ГПа

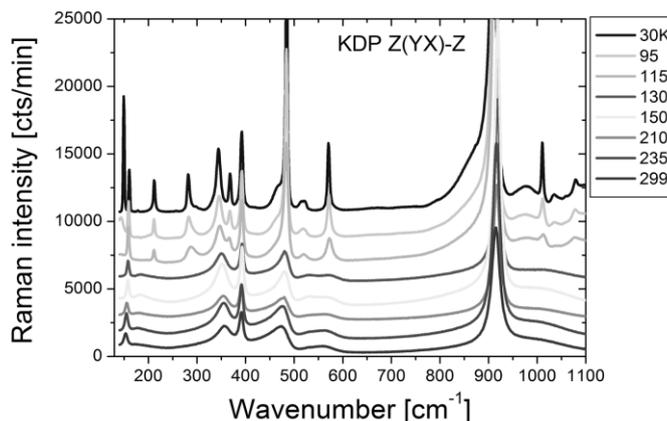


Рисунок 2. Спектр КРС кристалла KDP при атмосферном давлении и температуре от 30 до 299 К в геометрии рассеяния Z(YX)-Z.

## Литература

- [1] W. Cai and A. Katrusiak, // Dalton Transactions. 2013. V.42. P.863-866.
- [2] P. Simon, F. Gervais and E. Courtens, // Phys. Rev. B. 1988. V.37. P.1969-1979.
- [3] W.L. Liu et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2007. V.430. P.226-231.

# ГКРС оптическими фононами нанокристаллов CdSe разного размера

К.В. Аникин<sup>1,2</sup>, Т.А. Дуда<sup>1</sup>, Д.Р.Т. Цан<sup>3</sup>, А.Г. Милёхин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, 630090,  
пр. ак. Лаврентьева, 13

<sup>2</sup>Красный Спектрометр, ООО, Красноярск, 660014, Юности, 37

<sup>3</sup>Technische Universität Chemnitz, Physics Department / Semiconductor Physics, Reichenhainer Straße 70,  
09126 Chemnitz

тел: +7 (383) 314-8522, факс: +7 (383) 333-2771, эл. почта: [kirill\\_anikin@list.ru](mailto:kirill_anikin@list.ru)

Непрерывный процесс развития микро и наноэлектроники, требует уменьшения размеров рабочих компонентов. Для полупроводниковых кристаллов при достижении размеров менее 10 нм определяющую роль начинают играть квантовые эффекты, приводящие к увеличению ширины запрещенной зоны, и, соответственно, к сдвигу спектра излучения в коротковолновую область. Исследование наноразмерных полупроводниковых кристаллов CdSe привлекает особый интерес в связи с возможностью получения излучателей/приемников, покрывающих весь видимый диапазон спектра. При этом речь идет об использовании одиночных нанокристаллов (НК) в качестве рабочих элементов. Спектроскопия КР хорошо зарекомендовала себя в области исследования колебательных свойств полупроводниковых НК. Но при работе с одиночными нанокристаллами сигнал КР очень слабый, и не поддается детектированию. Применение ГКРС позволяет существенно увеличить КР спектральный отклик от нанобъекта, и в перспективе - регистрировать спектры КР одиночных НК [1,2]. При этом открытым остается вопрос о механизме усиления сигнала резонансного КР для НК различного размера.

В данной работе исследовано явление ГКРС от НК CdSe диаметром от 2 до 6 нм, на поверхности золотых нанокластеров, сформированных с помощью вакуумного напыления на подложке кремния. Ширина запрещенной зоны таких НК меняется в широком спектральном диапазоне (480-640 нм), что позволяет реализовать резонансное ГКРС. Резонансное ГКРС возникает при совпадении энергии возбуждения лазера, ширины запрещенной зоны НК и энергии локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) золотых нанокластеров. Типичный спектр КР и ГКРС монослоя нанокристаллов CdSe размером около 6 нм представлен на рис.1 Показано, кластеры размером 3-6 нм демонстрируют усиление сигнала ГКРС до 100 раз. Сигнала КРС для нанокристаллов размером менее 3 нм, для которых ширина запрещенной зоны значительно отличается от энергии ЛППР не наблюдалось. Показано, что энергия продольного оптического (ЛО) фонона в спектра ГКРС сдвигается в низкочастотную область с 208,5 до 205,5 см<sup>-1</sup> при уменьшении размера НК с 6 до 3 нм., соответственно, что обусловлено эффектом локализации фононов в НК.

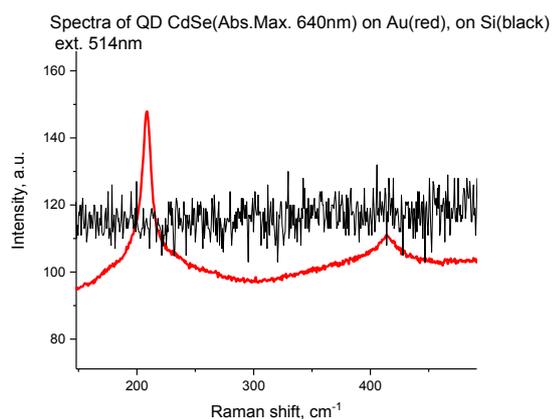


Рис.1 Спектр монослоя нанокристаллов CdSe на кремниевой подложке и на подложке с золотыми нанокластерами. Размер нанокристаллов соответствует максимуму полосы поглощения 640 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-02-00615).

## Литература

- [1] A.G. Milekhin et al., Appl. Surf. Sci. 370, 2016, 410
- [2] A.G. Milekhin et al., Beilstein J. Nanotechnol. 6, 2015, 2388

# Формирование нанокристаллического кремния при лазерном отжиге тонких пленок аморфного субоксида кремния

Е.А. Баранов<sup>1</sup>, А.О. Замчий<sup>1</sup>, С.Я. Хмель<sup>1</sup>, С.В. Старинский<sup>1</sup>, А.В. Булгаков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН,

Новосибирск, 630090, пр-т Ак. Лаврентьева, 1

тел.: +7 (961) 871-7180, эл. почта: [itpbaranov@gmail.com](mailto:itpbaranov@gmail.com)

Нанокристаллиты кремния, встроенные в матрицу оксида кремния, обладают особыми люминесцентными свойствами, что делает материалы на их основе актуальными для задач оптоэлектроники. Обычно такие структуры получают в результате высокотемпературного термического отжига нестехиометрического оксида кремния в стационарных условиях. Кроме того, нанокристаллические включения можно получать в нестационарных условиях, например, с использованием лазерного излучения. При этом формирование нанокристаллитов может происходить как в результате реализации только тепловых механизмов, так и с включением дополнительных эффектов. В настоящее время пока не достигнуто полного понимания всех процессов, сопутствующих лазерному формированию нанокристаллитов кремния в матрице его оксида, в частности, остается открытым вопрос о степени влияния атмосферы отжига.

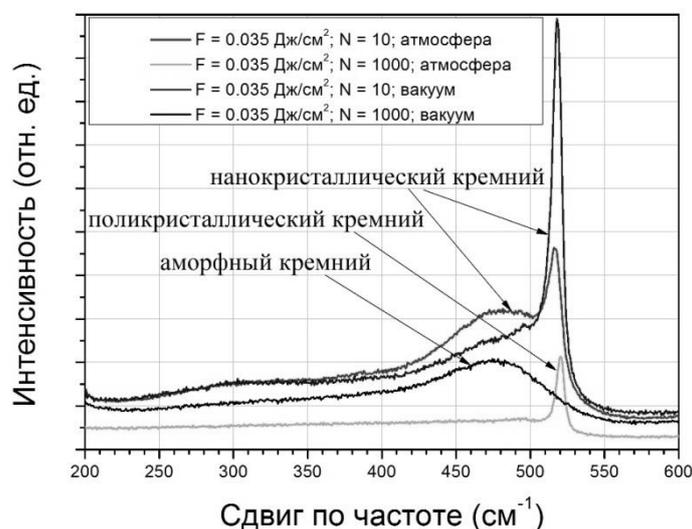


Рис. 1. Спектры КРС для различных условий отжига.

Таким образом, в данной работе для выявления роли атмосферы отжига, лазерная обработка нестехиометрического оксида кремния осуществлялась в воздухе и в условиях вакуума ( $2 \cdot 10^{-4}$  Па). Исходные тонкие пленки аморфного гидрогенизированного субоксида кремния были синтезированы методом химического газофазного осаждения, с активацией электронно-пучковой плазмой [1]. Толщина пленок составила 70-110 нм. Синтезированные образцы отжигались излучением наносекундного эксимерного ArF лазера с длиной волны 193 нм. Количество импульсов  $N$ , следовавших с частотой 8 Гц, и их плотностях энергии облучения  $F$  варьировались в диапазонах 1-10 000 и 0,02-0,06 Дж/см<sup>2</sup>, соответственно.

В зависимости от условий обработки, структура материала либо оставалась аморфной, либо образовывались нанокристаллиты кремния в матрице субоксида кремния, либо происходила полная кристаллизация с образованием поликристаллического кремния, что было установлено с помощью анализа спектров комбинационного рассеяния света (КРС), как показано на Рис. 1. Выявлено, что степень кристаллическости в результате наносекундного лазерного отжига субоксида кремния на атмосфере заметно выше, чем в вакууме.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-19-10506).

## Литература

[1] Baranov E. et al. // Physica Status Solidi (a). 2016. V. 213. P. 1783-1789.

## КР-спектроскопия при идентификации синтетических алмазов

Л.Д. Бардухинов<sup>1,2</sup>, С.В. Софронеев<sup>1</sup>, О.В. Данилова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательское геологическое предприятие, Мирный,  
678174, Чернышевское ш., 16

<sup>2</sup> Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ  
670047, ул. Сахьяновой, 6а

тел: +7 (41136) 9-17-21, эл. почта: BardukhinovLD@alrosa.ru

В последние годы перед алмазным бизнесом встала задача разработки надежных и эффективных способов однозначной диагностики природы происхождения наблюдаемых цветовых характеристик алмаза. Настоящая работа посвящена изучению физических свойств искусственных алмазов не деструктивными методами, с целью выявления отличительных характеристик синтезированных камней от разных производителей. Нами были исследованы синтетические кристаллы алмаза с высокими характеристиками цвета и прозрачности методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС) и фотолюминесценции (ФЛ) при температуре жидкого азота.

Измерения КРС проводились при комнатной температуре на дисперсионном КР-спектрометре InVia Reflex. Длина волны возбуждающего излучения 532 нм, дифракционная решетка 3000 лин/мм, CCD приемник с полудюймовой матрицей, размер пикселя 22 мкм. Известно, что величина расщепления связана со сжимающим одноосным напряжением. Это может быть использовано при оценке изотропных и анизотропных внутренних напряжений в алмазе.

На рисунке 1 представлены одновременно все полученные кривые и положения вершин рамановских (а) и фотолюминесцентных (б) пиков изученных синтетических кристаллов.

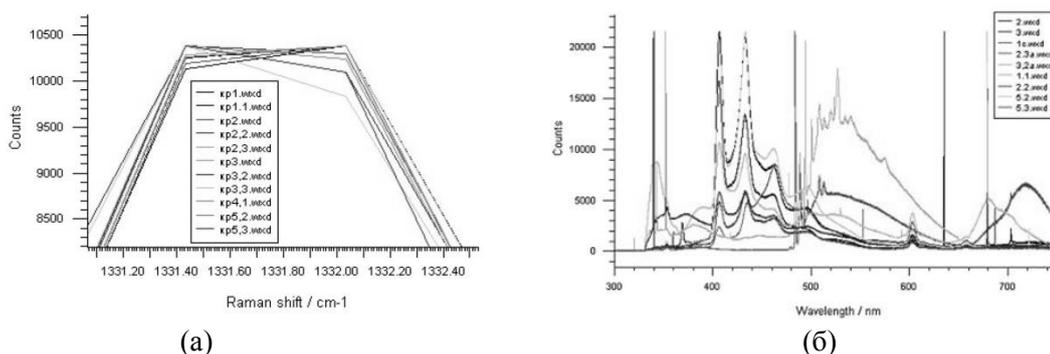


Рисунок 1 Положения Рамановских пиков синтетических алмазов (а), спектры фотолюминесценции синтетических кристаллов (б).

Рамановский пик во всех кристаллах демонстрирует очень высокую воспроизводимость значения приблизительно  $1331.8 \text{ см}^{-1}$  при ширине  $2.25 \text{ см}^{-1}$ . Сравнение с эталонным значением линии КР в алмазе  $1332.4 \text{ см}^{-1}$  дает для сдвига  $0.6 \text{ см}^{-1}$  оценку для изотропного напряжения растяжения в синтетических кристаллах приблизительно  $0.21 \text{ ГПа}$ .

Одновременно с изучением КРС синтетических алмазов, были проведены измерения фотолюминесценции кристаллов на дисперсионный КР-спектрометре InVia Reflex. Длина волны возбуждающего излучения 325 нм, дифракционная решетка 2400 лин/мм. Спектры сняты при температуре жидкого азота  $77.3 \text{ К}$  ( $-195.7 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Использовался 15-кратный объектив Thorlabs, числовая апертура  $NA=0.32$ , рабочее расстояние  $8,5 \text{ мм}$ .

Характер фотолюминесценции в исследованных кристаллах позволяет предварительно выделить, как минимум, две группы. Среднеазотные кристаллы уверенно проявляют никелевую систему  $484 \text{ нм}$ , содержащую четырехкратно расщепленную нуль-фононную линию и ряд различных сателлитов. И алмазы, содержащие бор демонстрируют систему из 4-х, 5-ти широких линий:  $382 \text{ нм}$ ,  $406 \text{ нм}$ ,  $433 \text{ нм}$ ,  $464 \text{ нм}$ ,  $499 \text{ нм}$ , приблизительно эквидистантных по энергетической шкале и смещенных друг относительно друга на  $\sim 0.19 \text{ эВ}$ .

Таким образом, в спектрах выявлена мультилайновая система ФЛ  $406 \text{ нм}$ , коррелирующая с безазотными синтетическими кристаллами, которая может служить надежным репером синтетических алмазов данного состава. Известно, что фотолюминесценция в разных частях кристаллов может отличаться. Для детального изучения особенностей фотолюминесценции в искусственных алмазах, информативно было бы отсканировать люминесценцию на срезе кристалла плоскостью, перпендикулярной плоскости подложки.

# Исследование методом КРС сверхгидратации цеолита ломонтита при высоком давлении в различных водосодержащих средах

С.В. Горяйнов, У.О. Бородина

Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН, Новосибирск 630090, пр. Коптюга, 3  
тел.: +7 (383) 333-2406, факс: +7 (383) 333-2792, эл. почта: [uli-anitya@mail.ru](mailto:uli-anitya@mail.ru)

Цеолиты - микропористые структуры при высоких давлениях могут переходить в сверхгидратированное состояние при сжатии в воде (водосодержащей среде), когда количество молекул  $H_2O$  в элементарной ячейке (эл. яч.) кристалла повышается по сравнению с исходным содержанием [1-4]. Такой переход может происходить скачкообразно (как в натролите [1]) или монотонно, когда содержание  $H_2O$  нарастает с давлением (как в цеолите NaA [2,4]). Отметим, что цеолит Са-ломонтит переходит в сверхгидратированное состояние по особой схеме уже при помещении в жидкую воду при 1 атм., когда содержание  $H_2O$  в эл. яч. ( $n$ ) повышается до  $18H_2O$  по сравнению с исходным содержанием на воздухе  $12H_2O$  [3]. Предельное насыщение водой достигается только в сверхгидратированном Са-ломонтите уже при 1 атм., тогда как в таковом Са-Na-K-ломонтите содержится меньше воды,  $12 < n < 18$ , причем  $n$  меняется с ростом  $P$ . Рентгеноструктурные исследования [3] выявили эволюцию состояния  $H_2O$  в ломонтите с давлением, однако было невыясненным отличие при сжатии в различных водосодержащей средах.

Методом КРС (Horiba Jobin Yvon LabRam HR800) исследован ломонтит (Ахалцихе, Грузия)  $\{Ca_{2.73}Na_{1.44}K_{1.03}(H_2O)_n\} [Al_{7.93}Si_{16.07}O_{48}]$ , где  $12 < n < 18$ , при сжатии в водной (до 9.3 ГПа) и водно-спиртовой (MEW – метанол/этанол/вода 16/3/1) (до 5.8 ГПа) средах. Спектры КРС ломонтита в двух средах демонстрируют схожее барическое поведение с заметным различием спектров О-Н колебаний и в зависимостях частот полос от  $P$ . Соотношение интенсивностей двух сильных полос при 489 и 520  $cm^{-1}$  резко меняется в области при  $P \sim 2.8 - 4.4$  ГПа. При сжатии ломонтита в водно-спиртовой среде его спектры в области валентных О-Н колебаний значительно меняются при  $P \sim 0-2.3$  ГПа. На рис. 1 показана барическая зависимость КР полосы ломонтита при 489  $cm^{-1}$  (соответствующей колебанию типа «дыхания» четверных алюмосиликатных колец), которая демонстрирует различие в поведении при сжатии в двух средах: в области 0–2.2 ГПа и признаки гетерогенной структуры при использовании MEW среды; нарастающее различие в области 2.2–4.5 ГПа. Таким образом, методом КРС обнаружено:

(1) гетерогенное состояние Са-Na-K-ломонтита в области  $P=0-2.2$  ГПа при сжатии в среде MEW, которое отсутствует при его сжатии в воде;

(2) нарастающее различие в зависимостях частот полос КР от давления в области 2.2–4.5 ГПа при сравнении сжатия в воде и MEW, что может свидетельствовать о проникновении дополнительного количества воды в каналы при сжатии в воде (льде VII);

(3) полиморфный переход в ломонтите при давлении 4.5–4.8 ГПа (для обеих сред).

(4) при сжатии в воде ломонтит начинает частично аморфизоваться при давлениях выше  $\sim 8$  ГПа; эта аморфизация обратима вплоть до достигнутого  $P=9.3$  ГПа.

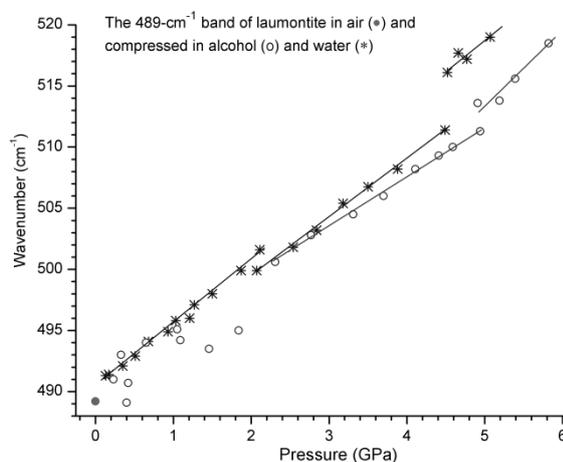


Рис. 1. Барическая зависимость полосы КР ломонтита 489  $cm^{-1}$  при сжатии в воде и водно-спиртовой (MEW) среде.

Работа поддержана РФФИ (грант № 18-05-00966).

## Литература

- [1] Y.V. Seryotkin et al.// Eur. J. Mineral. 2005. V. 17. P. 305–313.
- [2] S.V. Goryainov et al.// Micropor. Mesopor. Mater. 2013. V. 171. P. 125–130.
- [3] S.V. Rashchenko et al.// Micropor. Mesopor. Mater. 2012. V. 159. P. 126–131.
- [4] A.Yu. Likhacheva et al.// Z. Krist. 2009. V. 224. P. 137-143.

# Решение обратных задач спектроскопии комбинационного рассеяния водных растворов солей с применением вейвлет-нейронных сетей

С.А. Буриков<sup>1,2</sup>, А.О. Ефиторов<sup>2</sup>, Т.А. Доленко<sup>1,2</sup>, С.А. Доленко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет,

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцина,  
119991, ГСП-1, г. Москва, ул. Ленинские горы, д.1, стр.2,  
тел: +7 (951) 994 64 01, эл. почта: [sergey.burikov@gmail.com](mailto:sergey.burikov@gmail.com)

Определение солевого состава и концентрации каждой соли в многокомпонентных водных растворах является актуальной задачей экологического мониторинга природных и пластовых вод, сточных и сбросовых вод промышленных предприятий и т.д. Решение этой задачи в приложении к экологии выдвигает определенные требования к разрабатываемому методу. Он не должен предусматривать сложную пробоподготовку, должен быть экспрессным и дистанционным. Этим требованиям удовлетворяет спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) в сочетании с искусственными нейронными сетями (ИНС)[1].

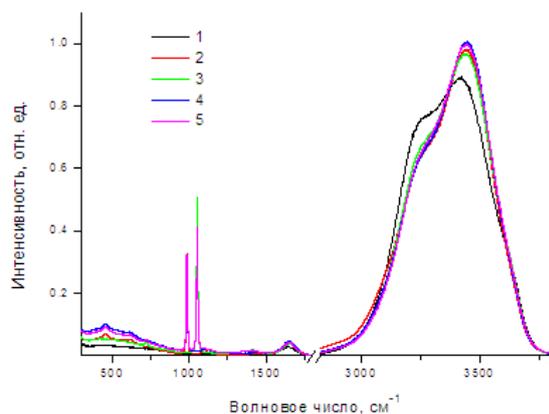


Рис.1. Спектры КР многокомпонентных растворов солей и дистиллированной воды. 1 – дистиллированная вода; 2 – 1.85M NH<sub>4</sub>Br, 0.4M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3 – 0.4M NaCl, 0.8M NH<sub>4</sub>Br, 0.55M KNO<sub>3</sub>; 4 – 0.3M NaCl, 1M NH<sub>4</sub>Br, 0.35M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.45M CsI; 5 – 0.5M NaCl, 0.7M NH<sub>4</sub>Br, 0.4M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.5M KNO<sub>3</sub>, 0.3 M CsI.

перспективность использования вейвлет-нейронных сетей при решении обратных задач спектроскопии.

Точность определения концентрации солей составила в итоге в среднем 0.02 М, что вполне достаточно для решения большинства задач экологического мониторинга.

Работа была проведена при поддержке гранта РФФИ № 17-07-01479.

## Литература:

- [1] Буриков С.А. и др. //Нейрокомпьютеры: разработка, применение. 2010. № 3, сс. 55-69.
- [2] G. Strang, T. Nguyen. Wavelets and filter banks. Wellesley-Cambridge Press, 2<sup>nd</sup> edition, 1996, 520pp.

В данной работе объектами исследований являлись водные растворы солей, содержание которых существенно в природных водах, - NaCl, NH<sub>4</sub>Br, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, CsI. Концентрация каждой соли в растворах изменялась в диапазоне от 0 до 2.5М с шагом 0.2 – 0.25М. Всего было получено 8695 спектров КР растворов всевозможных сочетаний указанных солей – одно-, двух-, трех-, четырех- и пятикомпонентные. На Рис. 1 представлены некоторые из полученных спектров. Такая база экспериментальных данных необходима для обучения ИНС.

Для решения задачи определения типа и концентрации солей в многокомпонентных растворах по их спектрам КР использовались традиционные методы решения обратных задач - метод проекций на латентные структуры и персептрон и метод вейвлет-нейронных сетей [2]. Сравнение результатов показало

# Бесконтактный КРС-метод измерения теплопроводности поглощающей свет нанопленки на прозрачной подложке

П.И. Гешев<sup>1</sup>, В. Поборчий<sup>2</sup>, N. Uchida<sup>2</sup>, T. Tada<sup>2</sup>

<sup>1</sup> НГУ, Новосибирск, 630090, ул. Пирогова 2;

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, пр. Лаврентьева 1,

тел: +7(383)3356057, факс: +7(383)3308480, [Geshev@itp.nsc.ru](mailto:Geshev@itp.nsc.ru)

<sup>2</sup> Nanoelectronics Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Higashi, AIST, Tsukuba 305-8565, Japan

Изложена теория метода и проведены измерения продольной теплопроводности поглощающей свет нанопленки (из активного в смысле КРС материала), нанесенной на прозрачную подложку. Луч света одновременно нагревает и зондирует ограниченную область нанопленки, определяя температуру освещенного пятна по сдвигу частоты КР-фотонов. Для решения обратной задачи определения теплопроводности ( $k_1$ ) нанопленки необходимо решать прямую задачу о сопряженном теплообмене в слоистой среде (с теплопроводностью подложки  $k_2$ ). Плотность мощности в освещающем луче задана:  $S = P/(\pi r_0^2) \exp[-(r/r_0)^2]$ , где  $P$  - мощность луча света,  $r_0$  - его радиус. Для расчета тепловыделения в пленке были решены уравнения Максвелла, описывающие прохождение света через слоистую среду [1]. Было определено электрическое поле в пленке  $E_1$ , которое входит в объемное тепловыделение:  $q_V = \varepsilon_1'' |E_1|^2 \omega / 8\pi$ , где  $\varepsilon_1''$  - мнимая часть диэлектрической проницаемости,  $\omega$  - частота света. При решении задачи о диффузии тепла в слоистой среде учтено, что в пленке поперечная теплопроводность понижена  $k_1^\perp = \alpha k_1$  ( $\alpha < 1$ ). Константа  $\alpha$  задает анизотропию теплопроводности в нанопленке. Учтено также сопротивление Капицы  $R_K$ , определяющее скачок температуры на границе раздела сред. Решение задачи сопряженного теплообмена построено с помощью преобразования Ганкеля и функции Грина. Измеряемая методом КР температура нагрева пленки ( $\Delta T_{эксн}$ ) сравнивается с расчетной, получаемой по формуле 
$$\Delta T_{расч} = \int_{V_1} T_1(\vec{x}) q_V(\vec{x}) d^3 \vec{x} / \int_{V_1} q_V(\vec{x}) d^3 \vec{x}.$$

По решению прямой задачи вычисляется продольная теплопроводность пленки  $k_1/k_2$  как показано на Фиг.1 для двух подложек (SOQ – Si on Quarz, SOS – Si on Sapphir). Разработанный бесконтактный метод применили и для случая композитных пленок Fe-Si<sub>20</sub> на кварце и получили  $k_1 = 2.5$  W/(mK) для толщины пленки  $h = 170$  нм.

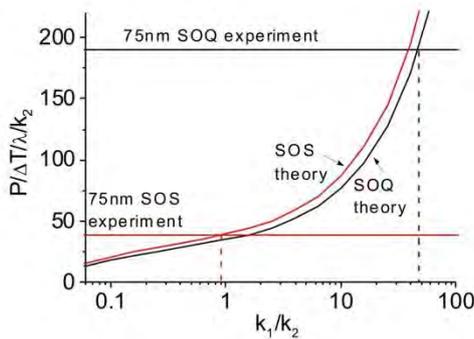


Рис. 1. Вычисленный комплекс  $P/(\Delta T \lambda k_2)$  от отношения  $k_1/k_2$  для  $h = 75$  нм. Горизонтальная линия представляет экспериментальное значение комплекса  $P/(\Delta T \lambda k_2)$ . Вертикальные пунктирные линии дают решение обратной задачи - значение отношения  $k_1/k_2$ .

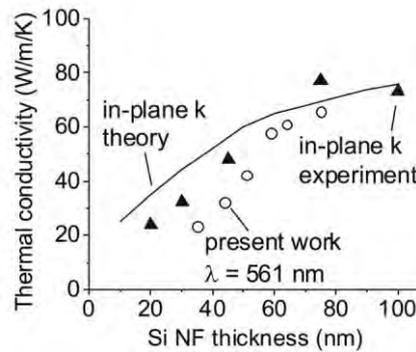


Рис.2. Зависимость теплопроводности  $k_1$  от толщины пленки  $h$ : линия и треугольники из статьи [2], кружочки - наш результат (SOQ).

## Литература

- [1] V. Poborchii, et al., // J. Appl. Phys. 2012. V.112, 074317-5.
- [2] C. Jeong, S. Datta, M. Lundstrom // J. Appl. Phys. 2012. V.111, 093708-6.

## Новый способ формирования слоев пористого германия и их исследование оптическими методами

Е.Б. Горохов<sup>1</sup>, К.Н. Астанкова<sup>1</sup>, И.А. Азаров<sup>1,2</sup>, В.А. Володин<sup>1,2</sup>, М.П. Гамбарян<sup>1</sup>, А.В. Латышев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, Новосибирск,

630090, пр. ак. Лаврентьева, 13

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090, Пирогова, 2

тел: +7 (383) 333-24-70, эл. почта: [gorokhov@isp.nsc.ru](mailto:gorokhov@isp.nsc.ru)

Слои пористого Si и Ge привлекают большой интерес со стороны исследователей, т.к. демонстрируют видимую фотолюминесценцию (ФЛ) при комнатной температуре благодаря своим уникальным структурным и оптическими свойствам [1, 2]. Кроме того, пористый кремний и германий – биологически инертные материалы, что открывает широкие перспективы их применения в биомедицине для доставки лекарств и фотодинамической терапии.

В работе изучаются гетерослои, состоящие из стекловидной матрицы  $\text{GeO}_2$  с внедренными в нее нанокластерами (НК) Ge. Гетерослои  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  обладают уникальной способностью путем структурно-химических модификаций обращаться в новые оригинальные материалы. Одной из таких модификаций явилось вытравливание из гетерослоя  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  матрицы  $\text{GeO}_2$  в деионизованной воде или HF. При этом освобожденные Ge-НК агломерируют, формируя на подложке высокопористое покрытие (*por-Ge*). Простота синтеза слоев *por-Ge* и возможность нанесения их на разные материалы являются преимуществами предлагаемой технологии.

На основе данных спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и ИК-спектроскопии было сделано предположение, что после травления гетерослоев  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  формируется

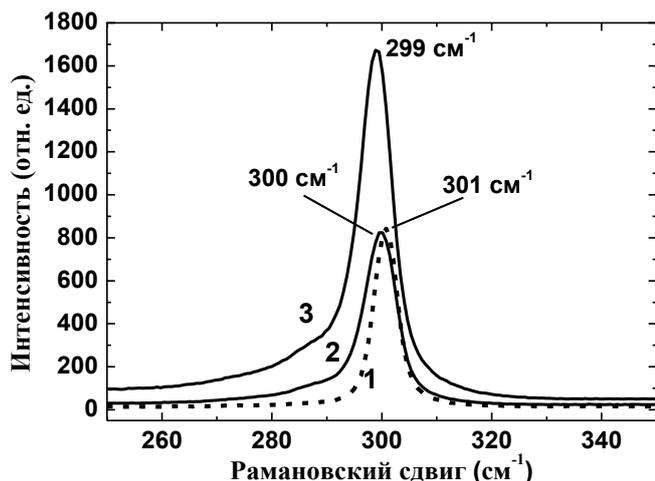


Рис.1 Спектры КРС: 1 – объемного Ge; 2 – гетерослоев  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$ ; 3 – слоя пористого Ge (энергия возбуждающего фотона 2.4 эВ)

устойчивый каркас скелетного типа из агломерировавших Ge нанокристаллов. В спектре КРС для гетерослоев присутствует полоса в области  $300\text{ см}^{-1}$ , характерная для рассеяния света на оптических фонах в нанокристаллах Ge (рис. 1, спектр 2). После вытравливания матрицы  $\text{GeO}_2$  из гетерослоев  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  положение пика КРС смещается в сторону меньших частот, а интенсивность пика увеличивается в 2 раза (рис. 1, спектр 3). Первое, вероятно, связано с уменьшением размеров нанокристаллов Ge за счет окисления на воздухе. Рост интенсивности пика может быть обусловлен проявлением эффектов резонансного КРС [3]. Резонансное КРС сопровождалось возникновением фотолюминесценции (полосы в диапазоне 2.1-2.5 эВ и 1.5-1.7 эВ) в слоях пористого кристаллического Ge при возбуждении лазером с энергией кванта 2.6 эВ при комнатной температуре. Т.о., резонансное усиление интенсивности КРС в системе Ge нанокристалл – естественный окисел можно связать с наличием в ней электронных состояний с энергией прямого оптического перехода около 2.4 эВ.

Применяя сканирующую эллипсометрию, изучалась кинетика окисления пористых слоев аморфного германия на воздухе. Степень усадки толщины гетерослоя  $\text{GeO}_2\langle\text{Ge-НК}\rangle$  после травления достигала 20 – 30 % на разных участках пленки. Толщина слоя аморфного *por-Ge* в течение 2 суток увеличилась на 1 – 10 %. С помощью спектральной эллипсометрии была определена степень пористости слоев, как с аморфными, так и кристаллическими нанокластерами Ge, которая составила ~ 70 % и 80 %, соответственно.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-07-00975.

### Литература

- [1] Г.Е. Катковский и др. //Ядерная физика и инжиниринг. 2013. Т.4, вып. 2. С. 174-192
- [2] С. Jing et al // Sci. Technol. Adv. Mater. 2009. V.10, P. 065001
- [3] В.А. Володин и др.//ФТП. 2003. Т.37, вып. 10. С.1220-1224

# Ultra-high sensitive detection with surface-enhanced Raman spectroscopy

A. Ilchuk<sup>1</sup>, R.D. Rodriguez<sup>1</sup>, D.R.T. Zahn<sup>2</sup>, E. Sheremet<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Tomsk Polytechnic University, Lenina ave. 30, 634034, Tomsk, Russia

<sup>2</sup> Chemnitz University of Technology, 09107 Chemnitz, Germany

phone: +7 923 432 23 27, [email: raulmet@gmail.com](mailto:raulmet@gmail.com), [www.TERS-team.com](http://www.TERS-team.com)

The object of research in this scientific work is the fabrication of plasmonic nanoparticles, which directly affect the ultrasensitive detection in surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). The highest possible sensitivity of any chemical detector is that of a single-molecule detection can be achieved by SERS [1]. Our goal in this poster is the experimental demonstration with computer simulation and experiments of the easiest, most efficient and inexpensive way to produce single crystal nanoparticles from silver salts that can be used as highly effective substrates for SERS.

One possible way to obtain plasmon nanoparticles is the use of silver salts, which can be reduced to the formation of an Ag nanoparticle. In this experiment, an aqueous solution of AgNO<sub>3</sub> was used. A drop of solution was placed on the substrate of an electrode. Previously, its surface was carefully cleaned and grounded. Then a drop of salt solution was applied to this surface. After the solution has been placed, we applied a negative potential of about -2V for 10 seconds to induce the reduction of Ag<sup>3+</sup> ions.

As a result, we obtained plasmon nanoparticles recovered from an aqueous solution of the AgNO<sub>3</sub> salt [2]. The results of Raman spectroscopy showed signal amplification more than twice of a commercial substrate "Klarite". We developed a supersensitive SERS substrate, which allows for the inexpensive use of ultrasensitive detection with surface-Raman spectroscopy, especially useful in medicine for the diagnosis of diseases [3].

When comparing prices with SERS commercial substrates, one can conclude that there is a huge benefit, since the price of our substrates is no more than 1 US \$, and it is also quite simple to manufacture.

We expect that our developments will be used for sensors, diagnostics of diseases, chemical analyzes, with plasmonic-enhanced spectroscopy.

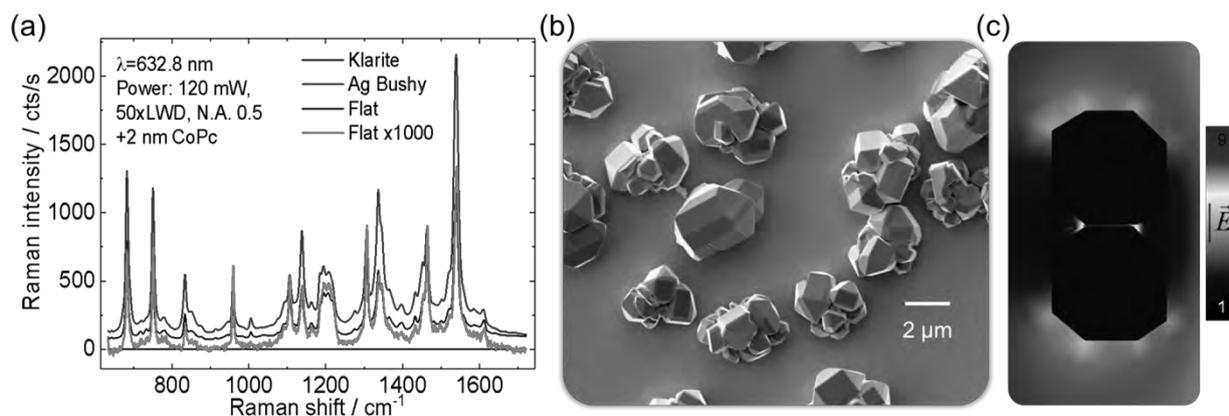


Figure 1: a) Raman spectra from ultra thin layers of cobalt phthalocyanine deposited on different materials. b) Scanning electron microscopy image of the Ag substrate producing the highest enhancement. c) Illustration of the finite element method simulation results for two octahedral nanoparticles (50 nm) modelling the Ag single crystals.

## References

- [1] Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L. T.; Itzkan, I.; Dasari, R.; Feld, M. S., Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Phys. Rev. Lett.* 1997, 78 (9), 1667-1670.
- [2] Mikoliunaite, L.; Rodriguez, R. D.; Sheremet, E.; Kolchuzhin, V.; Mehner, J.; Ramanavicius, A.; Zahn, D. R., The substrate matters in the Raman spectroscopy analysis of cells. *Sci Rep* 2015, 5, 13150.
- [3] Rodriguez, R. D.; Sheremet, E.; Nesterov, M.; Moras, S.; Rahaman, M.; Weiss, T.; Hietschold, M.; Zahn, D. R. T., Aluminum and Copper Nanostructures for Surface-enhanced Raman Spectroscopy: A One-to-one Comparison to Silver and Gold. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018.

# Комбинационное рассеяние света и фотолюминесценция в кремниевых наночастицах, сформированных импульсной лазерной абляцией пористого кремния

Ф.В. Кашаев, Д.В. Шулейко, Т.П. Каминская, С.В. Заботнов, А.В. Колчин, Л.А. Головань

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, физический факультет

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

тел: +7 (905) 558-9920, эл. почта: [kashaev.fedor@gmail.com](mailto:kashaev.fedor@gmail.com)

Возможности модификации структурных и оптических свойств полупроводников путем микро и наноструктурирования открывают широкие перспективы для их применения не только в оптоэлектронике для создания светоизлучающих и солнечных элементов, но и в биомедицинских приложениях для повышения эффективности диагностики и лечения различных заболеваний [1]. Одним из перспективных материалов для данных целей является кремний в виду своей биodeградируемости, биосовместимости и низкого уровня токсичности данного материала [2].

На данный момент значительные успехи в области формирования кремниевых наночастиц (КНЧ) для биомедицинских приложений достигнуты при использовании метода электрохимического травления, в результате которого возможно формирование пористого кремния (ПК), состоящего из нанокристаллов данного материала и воздушных пор, а также обладающего эффективной фотолюминесценцией (ФЛ). Другим перспективным способом наноструктурирования является метод импульсной лазерной абляции, обеспечивающий химическую чистоту процесса, а также возможность изменения структурных, оптических и электронных свойств получаемых наночастиц путем варьирования условий абляции (таких как вид буферной среды, давление среды). Последовательное применение обоих методов позволяет формировать КНЧ с заданными структурными и оптическими свойствами и обеспечивает высокий выход продукта.

В работе были исследованы структурные и оптические свойства наночастиц кремния, формируемых пикосекундной лазерной абляцией микропористого кремния. Травление происходило в растворе плавиковой кислоты (48%)  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:2$  в течение 5 минут при плотности тока  $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Затем образцы облучались пикосекундным импульсным лазером Nd:YAG (1064 нм, 30пс, 10 Гц,  $7 \text{ Дж}/\text{cm}^2$ ) в буферной среде (дистиллированная вода, спирт).

Химический и фазовый состав сформированных частиц определялись методом комбинационного рассеяния света (КРС). Результаты свидетельствуют (рис. 1 а) о наличии кристаллической ( $520 \text{ cm}^{-1}$ ) и аморфной фазы кремния (диапазон  $480\text{-}510 \text{ cm}^{-1}$ ). Размер наночастиц определялся с помощью динамического рассеяния света, а также с использованием атомно-силовой микроскопии. Полученные данные свидетельствуют о наличии фракции частиц размером от 2 до 10 нм, что свидетельствует о наличии квантово-размерного эффекта в наночастицах. Помимо структурных свойств КНЧ были исследованы процессы ФЛ в образцах, формируемых методом лазерной абляции ПК в этаноле. Рис. 2 б) демонстрирует эффективную ФЛ в диагностическом окне прозрачности биотканей.

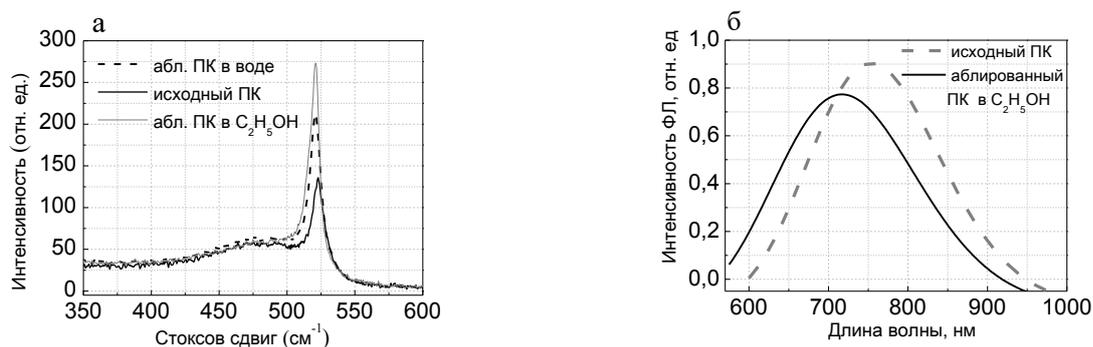


Рис. 1. Спектры КРС исходного микропористого кремния и КНЧ, сформированных абляцией ПК в воде и этаноле (а); спектры фотолюминесценции исходного ПК и КНЧ (б).

Таким образом, было показано, что сочетанием электрохимического травления и метода лазерной абляции возможно формирование КНЧ с заданным размером и нужными оптическими свойствами для использования в различных областях биомедицинской диагностики.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-32-00884.

## Литература

- [1] M.B. Gongalsky, L.A. Osminkina, A. Pereira, et al. // Sci. Rep. 2016. V.6, Art. 24732.
- [2] L. Gu, L.E. Ruff, Z. Qin, et al. // Adv. Mater. 2012. V.24, Art. 3981.

## Применение КР-спектроскопии для анализа CVD-графена

И.А. Костоград<sup>1</sup>, Е.В. Бойко<sup>1,2</sup>, Д.В. Смовж<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, г.Новосибирск,  
630090, пр-т Академика Лаврентьева, 1.

<sup>2</sup> Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г.Новосибирск,  
630090, ул. Пирогова, 1.

эл. почта: [ikostograd@gmail.com](mailto:ikostograd@gmail.com)

Актуальность развития методов получения графена обусловлена его уникальными свойствами. Графен обладает высокой подвижностью носителей зарядов, сверхпроводимостью при определённых условиях, высокой оптической прозрачностью и механической прочностью. Метод химического осаждения из паровой фазы (CVD) на поверхности металла является наиболее перспективным, для изготовления образцов графена больших площадей в промышленных масштабах, вследствие своей дешевизны, эффективности и высокого качества.

Спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света является важным инструментом для анализа графена. Она позволяет исследовать образцы CVD-графена непосредственно на подложке, на которой они были выращены (в нашем случае медная фольга). Для этого, при обработке спектров, необходимо лишь учитывать фон базовой линии, который вносит подложка. С помощью КР-спектроскопии можно оценивать количество слоев и степень дефектности структуры графена благодаря D, G и 2D линиям. G-линия характеризует колебание sp<sup>2</sup> системы графитоподобных соединений. D-линия отвечает за дефекты этой структуры, она запрещена для правильной шестичленной решетки. 2D-линия является вторым порядком этих колебаний, и не запрещена. Оценка отношения интенсивностей этих линий, их положения и ширины на полувысоте позволяет охарактеризовать синтезированный CVD-графен. Чем меньше отношение интенсивности D/G тем ниже степень дефектности графена. Для однослойного графена характерна узкая 2D линия (~30 см<sup>-1</sup>), её интенсивность выше или почти равняется G-линии. С увеличением количества слоев графена ширина 2D-линии увеличивается, а отношение интенсивностей 2D /G уменьшается.

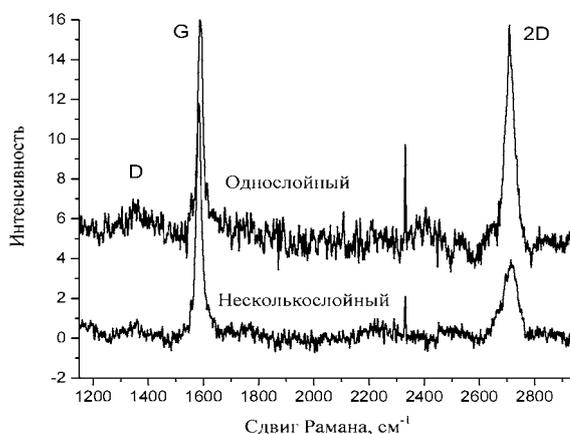


Рис. 1. Примеры КР-спектров полученных образцов

В данной работе проведено экспериментальное исследование влияния параметров AP-CVD синтеза на количество слоев и структуру графеновых покрытий, осажденных на медных подложках [1]. Анализ синтезированных пленок проводился методом КР-спектроскопии на КР-спектрометре T64000 производства фирмы HoribaJobinYvon, с длиной волны возбуждающего излучения 514,5 нм. В работе проведена аттестация графеновых структур, полученных методом химического осаждения из газовой фазы при различных условиях синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI60417X0157)

### Литература

[1] Kostograd I. A. et al. // Advanced Materials Interfaces. – 2016, Vol. 3, Issue 8, P.1500823 (1-6)

# Спектры КРС корректирующих треков, записанных излучением фемтосекундного лазера в LiNbO<sub>3</sub> световодах

С.М. Кострицкий<sup>1</sup>, О.Г. Севостьянов<sup>2</sup>, И.М. Чиркова<sup>2</sup>, М.А. Бухарин<sup>3</sup>, Н.Н. Скрябин<sup>3,4</sup>,  
Ю.Н. Коркишко<sup>1</sup>, В.А. Федоров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НПК ООО Оптолинк, Зеленоград, Москва

<sup>2</sup>Кемеровский государственный университет

<sup>3</sup>ООО «Оптосистемы», Москва

<sup>4</sup>Московский физико-технический институт

тел: +7 (495) 663-1760, факс: +7 (495) 663-1761, эл. почта: [skostritskii@optolink.ru](mailto:skostritskii@optolink.ru)

В промышленном производстве многофункциональных интегрально-оптических элементов (МИОЭ) на канальных световодах встречается паразитная спектральная селективность, из-за избыточного повышения показателя преломления (п/п) в области Y-разветвления, как следствие нестабильностей процессов фотолитографии и протонного обмена в LiNbO<sub>3</sub> [1]. Было также обнаружено, что такие МИОЭ подвергаются колебательному обмену энергией между выходными каналами при изменениях температуры [1]. Для решения проблемы избыточного повышения п/п в области Y-разветвления предлагается использование технологии прямой фемтосекундной (фс) записи. В зависимости от условий записи может наблюдаться как повышение, так и необходимое нам понижение п/п в обрабатываемой области Y-разветвления протонообменных световодов [2]. Для создания треков с локально уменьшенным п/п использовался фс-лазер (360 фс, 1,04 мкм) и микрообъектив с высокой числовой апертурой (NA = 1,25) для предотвращения оптического пробоя поверхности. Однако запись треков сопровождается появлением значительных механических напряжений в областях кристалла подвергнутых облучению фс-лазером [3].

Контроль локальных механических напряжений в структурах, записанных излучением фс- лазера, является важной задачей при формировании МИОЭ. Значительные напряжения могут привести к формированию микротрещин в кристалле и, как следствие, к резкому росту оптических потерь в световодах [2,3]. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) является эффективным методом для анализа напряжений в интегрально-оптических чипах, так как он дает возможность проводить их неразрушающий контроль с высоким пространственным разрешением и высокой чувствительностью [3]. В данной работе представлены результаты измерения напряжений в фс-треках методом КРС. Использовался конфокальный КРС микроскоп «Jobin Yvon LabRam». Тестируемые образцы содержали узкие (1,7 - 2,5 мкм) треки, записанные в области разветвления канальных протонообменных световодов.

Использование спектроскопии КРС позволило исследовать локальные механические напряжения, которые проявляются в небольших сдвигах частот некоторых линий в спектрах КРС фс-треков. Величины этих сдвигов изменяются в пределах от -0,94 до +0,49 см<sup>-1</sup> в зависимости от положения фотометрируемой области относительно центра трека и энергии фс-импульсов. Спектры КРС были получены при одномерном сканировании поперек фс-треков. Смещение пика в спектрах фс-трека по отношению к исходному световоду исследовалась как функция координаты. Для оценки механических напряжений можно применить следующее уравнение:

$$\sigma(\text{МПа}) = -131 \cdot (\omega - \omega_0) (\text{см}^{-1}) \quad (1)$$

где  $\sigma$  – величины механических напряжений в МПа,  $\omega_0 = 152,3 \text{ см}^{-1}$  – позиция пика в спектре ниобата лития до фс-записи,  $\omega$  – позиция пика в спектре фс-трека.

Экспериментальные результаты указывают на наличие напряжений сжатия на границах фс-треков и напряжений растяжения в центре треков. Механические напряжения, соответствующие наблюдаемым КРС сдвигам, варьируются в широком диапазоне от + 123,1 МПа (напряжение растяжения) до - 64,2 МПа (напряжение сжатия). Результаты проведенного исследования позволили провести оптимизацию процесса фс-записи корректирующих треков в LiNbO<sub>3</sub>, т.е. позволили определить диапазон оптимальных значений энергии фс-импульсов (40 - 46 нДж) и скорости записи ( $\approx 10$  мкм/с). Это даёт возможность получения температурно-стабильных МИОЭ для применений в составе волоконно-оптических гироскопов [1].

## Литература

- [1] S.M. Kostritskii, Yu.N. Korkishko, V.A. Fedorov// Proc. SPIE. 2013. V. 9065, P. 9065-0E.
- [2] M.A. Bukharin et al.// Proc. SPIE. 2016. V.9891, P. 9891-02.
- [3] M.R. Tejerina, D. Jaque, G.A. Torchia// J. Appl. Phys. 2012. V. 112, P. 123108.

# SERS подложки на основе золотых наночастиц, полученных методом импульсной лазерной абляции в жидкости

А.В. Кравченко, И.Н. Лапин

Томский государственный университет, Томск,

634050, пл. Новособорная 1а

тел/факс: +7 (382) 253-1591, эл. почта: [201kiop@mail.ru](mailto:201kiop@mail.ru)

Создание дешевых и эффективных подложек для SERS спектроскопии – актуальная задача, решение которой позволяет расширить области применения метода. Один из вариантов таких подложек представляет собой слой металлических наночастиц на твердой поверхности. Поверхность таких подложек представляет собой случайным образом агрегированные кластеры из отдельных наночастиц. Распределение интенсивности рамановского сигнала по скоплению кластеров крайне нерегулярно, но именно на подложках такого типа удавалось наблюдать рекордные коэффициенты усиления в 11-14 порядков. Простым и эффективным методом получения коллоидов наночастиц для создания SERS подложек является импульсная лазерная абляция (ИЛА) в чистых растворителях без дополнительных прекурсоров [1].

В настоящей работе рассмотрен способ получения SERS подложек на основе наночастиц золота, серебра, платины и регистрация с их помощью рамановских спектров нескольких красителей. Дисперсия наночастиц Au была получена ИЛА в спирте. Методика получения описана в [2], средний размер частиц составил 30 нм. Дисперсия наносилась на диэлектрические подложки SiO<sub>2</sub> и высушивалась. При нанесении варьировалась толщина слоя путем последовательного нанесения. Часть подложек подверглась термической обработке при температуре 500 °С. Термическая обработка обеспечивала лучшую адгезию и некоторое укрупнение частиц в кластерах. Получены SEM изображения подложек.

Спектры комбинационного рассеяния снимали на рамановском спектрометре Renishaw inVia Basis при длине волны возбуждения 532 нм, время экспозиции 1 с. Один из результатов представлен на рис. 1. 20 мкл исследуемого раствора родамина 6Ж в концентрации 10<sup>-5</sup> М наносили на подложку и высушивали. Рамановский сигнал от объекта, нанесенного на чистую подложку SiO<sub>2</sub>, отсутствовал. При использовании SERS подложки наблюдался устойчивый сигнал красителя, что согласуется с литературными данными [3] и не уступает им по качеству. Установлено, что лучший результат получается при использовании подложек после термической обработки. Предполагается, что это связано с укрупнением кластеров золота.

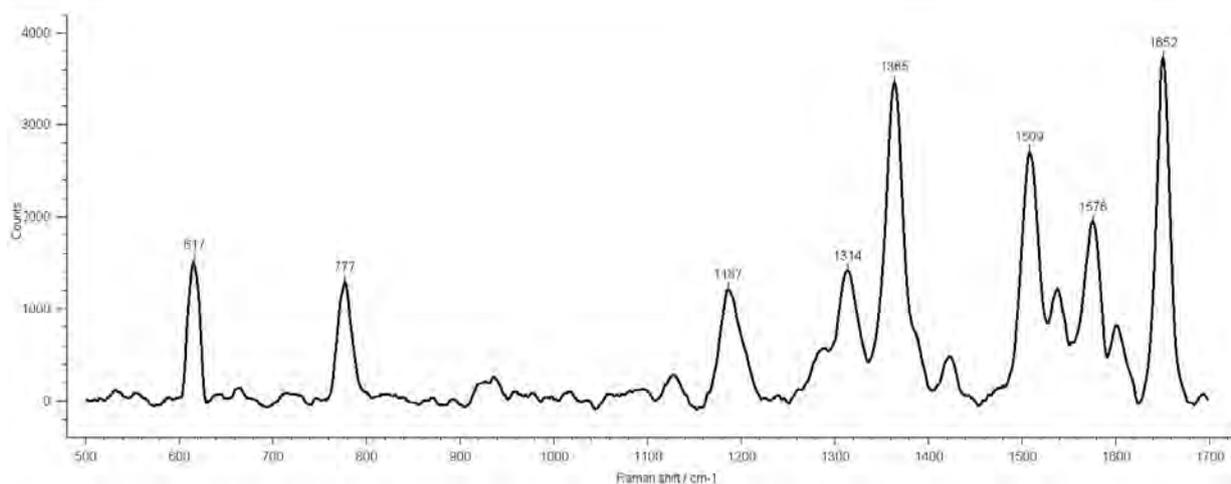


Рис. Спектр комбинационного рассеяния Р6Ж на SERS подложке.

Полученные результаты будут использованы для дальнейшей оптимизации технологии получения SERS подложек на основе дисперсий наночастиц, полученных ИЛА в жидкости.

## Литература

- [1] J. Neddersen, G. Chumanov, T.M. Cotton // Applied Spectroscopy. 1993. V. 47, P. 1959-1964.
- [2] В.А. Светличный, И.Н. Лапин // Известия ВУЗов. Физика. 2014. Т. 57, №. 12. С. 151-153.
- [3] И.В. Кукушкин и др. // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 98, вып. 6. С. 383-388.

## Возможности использования спектроскопии комбинационного рассеяния света сыворотки крови в определении метастазов при колоректальном раке

М.В. Кручинина<sup>1,3</sup>, В.Н. Кручинин<sup>2</sup>, В.А. Володин<sup>2,4</sup>, С.Е. Пельтек<sup>1</sup>,  
Я.И. Прудникова<sup>1</sup>, А.А. Громов<sup>1</sup>, Г.В. Шувалов<sup>5</sup>

<sup>1</sup> ИЦиГ СО РАН, Новосибирск, 630090, пр-т Лаврентьева 10

<sup>2</sup> ИФП СО РАН, Новосибирск, 630090, пр-т Лаврентьева 13

<sup>3</sup> ФГБОУ ВО НГМУ Минздрава России, Новосибирск, 630091, Красный пр., 52

<sup>4</sup> НГУ, Новосибирск, 630090, Пирогова 2

<sup>5</sup> ФГУП СНИИМ, Новосибирск, 630099, пр-т Димитрова 4

тел: +7 (913) 728-1702, факс: +7 (383) 264-2516, эл. почта: [kruchmargo@yandex.ru](mailto:kruchmargo@yandex.ru)

Цель исследования – определить возможности использования Raman-спектроскопии сыворотки крови в дифференцировании пациентов с колоректальным раком (КР) с различной локализацией метастазов.

Обследованы 68 человек: 19 условно здоровых лиц (средний возраст 53+8 лет) без онкопатологии и 49 пациентов (средний возраст 52+9 лет, 22 женщины, 27 мужчин) с КРР различных локализаций. Пациенты были разделены на 3 группы в зависимости от локализации метастазов: 1 группа - 15 пациентов с местно-регионарным КРР, 2 группа - 18 больных с метастазами только в печень, 3 группа включала 16 пациентов с внепеченочными метастазами. Использовалась сыворотка крови обследуемых, полученная центрифугированием цельной крови, взятой натощак, со скоростью 2000 об./мин. в течение 20 мин. Спектры комбинационного рассеяния света жидких сывороток крови пациентов записывались с помощью спектрометра с тройным монохроматором T64000 (Horiba Jobin Yvon, France) при комнатной температуре. Для возбуждения использовалась линия Ar<sup>+</sup> лазера с длиной волны 514,5 нм.

Площади пиков (диапазон 1005-1520 см<sup>-1</sup>) Raman спектров оказались достоверно ниже у больных КРР по сравнению со здоровыми (p<0,0001-0,05) (см. рисунок 1), коррелируя со стадией процесса (r=-0,68, p<0,001) и наличием метастазов (r=-0,57, p<0,003). Наиболее выраженное дифференцирование пациентов с различной локализацией метастазов выявлено по интенсивности пиков при 1005, 1157, 1520 см<sup>-1</sup>. По данным ROC-анализа для совокупности пиков по выявлению метастатических стадий от регионарного КРР - AUC составила 0,91 (0,82, 0,95) (95% доверительный интервал).

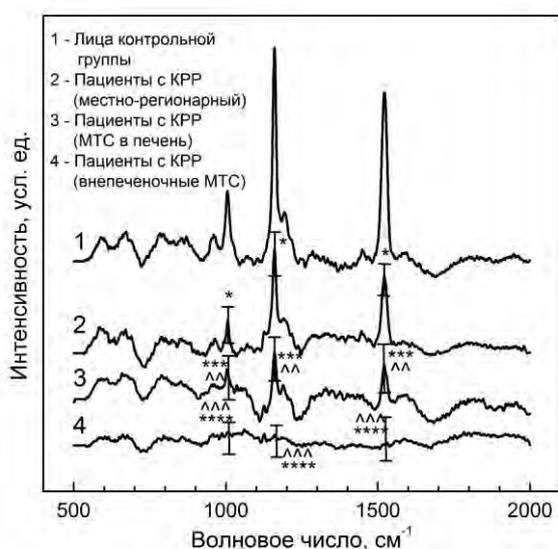


Рисунок 1. Спектры КР сывороток крови у лиц контрольной группы (1) и больных КРР (2-4) с различной локализацией метастазов

Различная интенсивность пиков спектров комбинационного рассеяния света в определенной степени отражает существующие различия в интегральных метаболомических профилях сывороток крови пациентов с КРР [1]. Метаболомический профиль изменяется в зависимости от места локализации опухоли, и ответ хозяина на опухоль может меняться при развитии метастазирования [2]. Метастатическая болезнь биологически отлична от рака, не выходящего за пределы ткани происхождения. Многие другие агрессивные опухоли провоцируют более (или менее) бурный ответ хозяина [3], который может также отличаться из-за локального воздействия опухоли. Например, опухоль может оказывать множество паракринных эффектов на микроокружение, а также метаболомические или воспалительные ответы окружающих нормальных тканей могут отличаться в случаях локализации метастазов в кишечнике, печени и других местах.

### Литература

- [1] S. Feng, W. Wang, T.T. Tai et al // Biomedical optics express. 2015. V. 6(9). P. 3494-3502.
- [2] Q. Zhou, P.Q. Peng, X.J. Wu et al // J. Transl. Med. 2010. V. 8. P. 13(1-9).
- [3] S.E. Giusca, F.E. Zugun, E. Tarcoveanu // Rom. J. Morphol. Embryol. 2010. V. 51(1). P. 73-9.

## Динамика решеток и барическое поведение фононов в кристаллах $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ при высоких гидростатических давлениях.

Е.М. Рогинский<sup>1</sup>, А.С. Крылов<sup>2</sup>, Ю.Ф. Марков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021, Россия

<sup>2</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, 660036, Россия

e-mail: [e.roginskii@mail.ioffe.ru](mailto:e.roginskii@mail.ioffe.ru)

Кристаллы галогенидов одновалентной ртути  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$ , ( $\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) являющиеся яркими представителями квази-молекулярных кристаллов и обладающие простой структурой, состоящей из линейных цепочек молекул, формирующих при комнатной температуре объемно-центрированную тетрагональную решетку  $D_{4h}^{17}$ , и демонстрирующие уникальные прикладные свойства (рекордно низкая скорость звука, высокие акусто-оптические коэффициенты и двулучепреломление), являются модельными объектами при изучении общих вопросов структурных фазовых переходов.

Ранее нами были обнаружены и изучены в этих кристаллах сегнетоэластические фазовые переходы, индуцированные конденсацией в X-точке границы зоны Бриллюэна поперечной акустической моды. В кристаллах  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  этот фазовый переход реализовывался при  $T_c=143\text{K}$  и изучался при сканировании температур вплоть до гелиевых, а также при сканировании давлений, но в узком барическом интервале, в пределах нескольких Кбар ( $P_c=0.3\text{ГПа}$ ). Следует заметить, что все основные и принципиальные результаты были получены при помощи Раман – спектроскопии.

В настоящей работе уже в широком интервале гидростатических давлений (0.2-13ГПа) были изучены спектры комбинационного рассеяния света (СКР) монокристаллов  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ . При давлении  $\sim 0.3\text{ГПа}$  был также обнаружен фазовый переход из тетрагональной фазы в ромбическую  $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$ , сопровождаемый возгоранием новых линий в спектрах в результате удвоения элементарной ячейки. При дальнейшем росте давления большинство фононов ужесточаются, при этом наибольший и аномальный рост показывает фонон, генетически связанный с ТА- мягкой модой с границы ЗБ парафазы (из X-точки ЗБ).

Однако, в спектрах даже при небольших давлениях также появляется фонон, по-видимому, связанный со второй ТА- акустикой из X-точки ЗБ, частота которого несколько уменьшается с ростом давления.

Совсем неожиданным выглядит наблюдаемая аномалия при  $P_c=3.6\text{ ГПа}$  (скачки частоты) в поведении фононов, что может свидетельствовать в пользу второго, но уже первого рода, структурного фазового перехода в кристаллах  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ , выяснение модели и механизма которого требует дальнейших комплексных исследований.

В работе также изучены и определены константы Грюнайзена, характеризующие барическое поведение фононов, а также дано качественное объяснение этого поведения.

Работа выполнена при поддержке гранта президиума РАН П-2.

## Влияние водородной связи на интегральную интенсивность линий в СКР

Н.Л. Лаврик

Институт химической кинетики и горения им. В.В.Воеводского СО РАН, Новосибирск, 630090,  
тел.: +7 (383) 3332386, факс: +7 (383) 330-74-51, эл. почта: [lavrik@kinetics.nsc.ru](mailto:lavrik@kinetics.nsc.ru)

Влияние водородной связи (Н-связи) на интегральную интенсивность линий в спектрах КР относится к фундаментальным вопросам колебательной спектроскопии. Понимание этого вопроса имеет важное значение для решения многочисленных задач в области биологии и физической химии. Для изучения этого вопроса было выбрано несколько систем с разными типами осцилляторов, которые охватывают наиболее распространённые осцилляторы, способные образовывать Н-связь. Такими осцилляторами являются СН, ОН и NH.

В качестве первого объекта исследования была выбрана линия CD ( $\Delta\nu = 2252 \text{ cm}^{-1}$ ) молекулы  $\text{CDCl}_3$  при разбавлении его в различных органических основаниях. В этих экспериментах был использован лазерный спектрометр, что позволило проследить за влиянием Н-связи на параметры поляризационных компонент и степень деполяризации. Было показано, что с усилением Н-связи интегральная интенсивность этого осциллятора возрастает (в гексане интегральная интенсивность – минимальна, а в триэтилаmine – максимальна). Также возрастает и степень деполяризации.

Вторая группа экспериментов относится к исследованию зависимости интенсивности ОН осциллятора при разбавлении в неэлектролитах гидроксилсодержащих компонентов, т.е. для ситуации, когда Н-связи рвутся (спирт -  $\text{CCl}_4$ ), либо заменяются на более слабые (вода - неэлектролит). В этом случае наблюдается возрастание интегральной интенсивности. Таким образом, для ОН осциллятора экспериментальные условия были обратно таковым, которые имели место для CD осциллятора молекулы хлороформа.

Для третьей группы экспериментов были получены данные, которые свидетельствуют о том, что даже в пределах одной системы (вода – неэлектролит) при монотонном изменении силы Н-связи интегральные интенсивности линий осцилляторов ОН ( $\Delta\nu = 3450 \text{ cm}^{-1}$ ), её образующих, меняются немонотонным образом. Свидетельством монотонности изменения силы Н-связи является поведение максимума положения ОН линии: оно монотонно смещается в область высоких частот.

Как видно из представленного материала, изменение интегральной интенсивности линии осциллятора, имеющего Н-связь, весьма сложно и не может быть понято на основе качественных соображений Волькенштейна [1]. В связи с этим нами предлагается гипотеза о влиянии Н-связи на интегральную интенсивность линий в СКР. Она заключается в том, что при образовании Н-связи наряду с увеличением ионности связи происходит увеличение подвижности электронного облака на данном осцилляторе. Благодаря возрастанию делокализации электронной плотности. В настоящее время прямыми квантово-механическими расчётами показано, что при образовании Н-связи происходит перенос электрона от молекулы акцептора протона на молекулу донора, т.е. в конечном счёте происходит рост поляризуемости данной связи. Эта причина будет приводить к росту интегральной интенсивности, как это имеет место при сопряжении кратных связей (этот факт давно и надёжно установлен в спектроскопии КР). Таким образом, при наличии Н-связи имеется два фактора, влияющие в противоположные стороны на интегральную интенсивность линий КР и именно их разнонаправленностью следует объяснять немонотонную зависимость интегральной интенсивности ОН колебания вода от разбавления неэлектролитом.

### Литература

[1] М.В. Волькенштейн, Л.А. Грибов, М.А. Ельяшевич, Б.И. Степанов. Колебания молекул. Изд. 2-е, перераб. М., «Наука» (Главная редакция физико-математической литературы), 1972, 700 стр.

## Спектральный анализ адамантан-содержащих молекул – потенциальных антибактериальных веществ

А.С. Мацукович<sup>1</sup>, М.Б. Шундалов<sup>2</sup>, Л.Л. Гладков<sup>3</sup>, С.В. Гапоненко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Беларусь, Минск, 220072, пр. Независимости, 68

<sup>2</sup> Белорусский государственный университет, Беларусь, Минск, 220030, пр. Независимости, 4

<sup>3</sup> Учреждение образования «Белорусская государственная академия связи», Беларусь, Минск, 220114, ул. Ф.Скорины, 8, к.2

тел.: +375 (17) 284-1411, факс: +375 (812) 284-0879, эл. почта: [a\\_matsukovich@tut.by](mailto:a_matsukovich@tut.by)

Наличие составляющей адамантана в различных биоактивных молекулах положительно влияет на их терапевтические свойства. В настоящее время запатентовано не менее 50 лекарственных препаратов, которые содержат в своей структуре адамантиловую группу и применяются для лечения гриппа А, ВИЧ-инфекций, в качестве противовирусных и антибактериальных средств [1].

В данной работе представлены результаты исследования колебательных спектров четырех впервые синтезированных адамантан-содержащих молекул [2-4]: 3-(адамантан-1-ил)-1-[(4-бензилпиперазин-1-ил)метил]-4-фенил-1*H*-1,2,4-триазол-5(4*H*)-тиона (C<sub>30</sub>H<sub>37</sub>N<sub>5</sub>S), 3-(адамантан-1-ил)-4-фенил-1-[(4-фенилпиперазин-1-ил)метил]-1*H*-1,2,4-триазол-5(4*H*)-тиона (C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>N<sub>5</sub>S), 3-(адамантан-1-ил)-4-(2-пропен-1-пропил)-1*H*-1,2,4-триазол-5(4*H*)-тиона (C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>S) и 3-(адамантан-1-ил)-4-этил-1-[(4-фенилпиперазин-1-ил)метил]-1*H*-1,2,4-триазол-5(4*H*)-тиона (C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>N<sub>5</sub>S).

На основе квантовохимических расчетов (в приближении B3LYP/сс-pVDZ) найдены конформеры соединений C<sub>30</sub>H<sub>37</sub>N<sub>5</sub>S, C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>N<sub>5</sub>S и C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>N<sub>5</sub>S, определены вклады отдельных конформеров в формирование спектров. Для исследуемых соединений произведена полная интерпретация колебательных ИК и КР спектров и определены пики, характеризующие колебания триазоловой, адамантановой, фенильной, метиленовой и пиперазиновой групп.

Определение структуры соединений позволило предсказать их биологическую активность и способность проявлять свойства ингибитора, подавляющего процесс отщепления фосфорной кислоты от АТФ-кислоты (молекула C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>N<sub>5</sub>S) и анальгетика (молекулы C<sub>30</sub>H<sub>37</sub>N<sub>5</sub>S и C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>N<sub>5</sub>S).

На основе расчета геометрической структуры и нормальных колебаний молекулы C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>S и ее димера было показано, что экспериментально полученные колебательные спектры обусловлены димерными структурами данной молекулы. Этот вывод подтвержден исследованием спектров изотопозамещенного соединения с дейтерированной иминной группой. Также была сделана интерпретация линий колебательных спектров и определены маркеры образования димерных структур исследуемой молекулы (линии 1496 и 1549 см<sup>-1</sup>).

### Литература

- [1] G. Lamoureux, G. Artavia // *Curr. Med. Chem.* 2010. V.17. P. 2967.
- [2] L.L. Gladkov, A.S. Matsukovich, T.A. Pavich, S.V. Gaponenko, and A.A. El-Emam // *J. of App. Sp.* 2017. V. 83(6), pp.924-930.
- [3] Y. Mindarava, A. Matsukovich, M. Shundalau // Programme and Abstracts of 60<sup>th</sup> Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences “Open Readings 2017”, March 14-17, 2017, Vilnius, LITHUANIA. P.218.
- [4] A.S. Matsukovich, L.L. Gladkov // Book of Abstracts “12<sup>th</sup> International Young Scientist conference Developments in Optics and Communications 2016”, Riga, Latvia, March 21 – 23, 2016- P.2.

# Колебательная спектроскопия тонких органических пленок, нанесенных на массивы наноантенн

И.А. Милёхин<sup>1,2</sup>, Е.Е. Родякина<sup>1,2</sup>, С.А. Кузнецов<sup>1,2</sup>, А.Г. Милёхин<sup>1,2</sup>, А.В. Латышев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ИФП СО РАН, Новосибирск, 630090, Лаврентьева, 13

<sup>2</sup>НГУ, Новосибирск, 630090, Пирогова, 2

тел: (383) 316-6054, факс: (383) 333-2771, эл. почта: mia2994@gmail.com

Колебательная спектроскопия, включая комбинационное рассеяние света (КРС) и ИК спектроскопию, традиционно используется для изучения свойств органических и неорганических материалов. Однако, анализ ультратонких пленок этими методами оказывается затруднителен вследствие малого их оптического отклика. Одним из подходов, позволяющих решить проблему малых сигналов является использование плазмонного усиления металлическими наноструктурами.

В настоящей работе изучалось плазмонное усиление сигнала КРС и ИК поглощения колебательными модами ультратонких органических пленок фталоцианина кобальта (CoPc) на массивах золотых наноантенн, созданных с помощью нанолитографии. Наноантенны проявляют эффект локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР). Являясь анизотропными структурами, наноантенны демонстрируют расщепление ЛППР на продольную и поперечную моды. Поперечная мода ЛППР находится в области видимого света, используется для гигантского КРС, а продольная моды сдвигается в ИК область и применяется для поверхностно- усиленного ИК поглощения света.

Для количественной оценки плазмонного усиления колебательных мод изучены спектры КРС пленок CoPc, нанесенных на подложку Si вне области наноантенн (рис. 1а), которые показывают полный спектр колебательных мод CoPc. Энергия возбуждения лазерного света была выбрана 1,96 эВ (632,8 нм), что соответствует энергии электронных переходов в CoPc (1,9 эВ). Совпадение энергии возбуждения с энергией электронных переходов в CoPc определяет условия резонансного комбинационного рассеяния в CoPc. В дополнение к наиболее интенсивной моде подложки Si (наблюдаемой при  $520,5 \text{ см}^{-1}$ ) в спектре резонансного КРС (рис. 1) преобладает колебательная мода на частоте  $1543 \text{ см}^{-1}$ . Для выяснения роли наноантенн было выполнено микро-КРС картирование на частоте наиболее интенсивной моды ( $1543 \text{ см}^{-1}$ ).

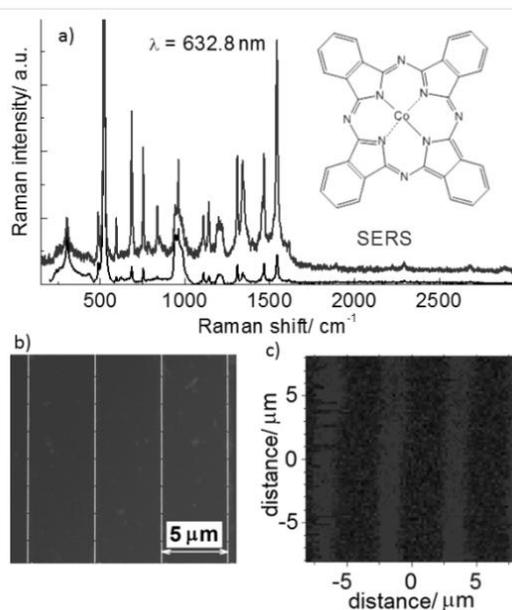


Рис. 1:

(а) спектры комбинационного рассеяния света пленки фталоцианина кобальта (CoPc) толщиной 3 нм, осажденной на массив наноантенн, измененные вблизи наноантенн и вдали от них. Химическая структура CoPc показана на вставке.

(б) изображение массива наноантенн длиной 1900, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

(в) карта микро-КРС ( $100 \times 100$  пикселей) интенсивности моды  $C = N (1543 \text{ см}^{-1})$ .

Полученные карты КРС (Рис.1с) коррелируют с СЭМ-изображениями исследованных структур (Рис.1б), что свидетельствует о наблюдении гигантского КРС на массивах наноантенн. Спектры поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния света пленки CoPc, осажденной на массив наноантенн (Рис.1а), демонстрируют усиление на порядок величины.

Дополнительно в работе обсуждается усиление ИК-активных колебательных мод в сверхтонких пленках CoPc на наноантеннах со структурными параметрами, подобранными таким образом, чтобы частота ЛППР соответствовала частотам колебательных мод CoPc.

# Структурные особенности природных углеродистых веществ разного генезиса по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света

Т.Н. Мороз, С.В. Горяйнов, В.А. Пономарчук

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева, Новосибирск,

630090, Коптюга, 3

тел: +7 (383) 333-2903, факс: +7 (383) 333-9206, эл. почта: [moroz@igm.nsc.ru](mailto:moroz@igm.nsc.ru)

Преимущества метода неразрушающей КР спектроскопии при исследовании различных модификаций углерода в макро-микро и нано-соединениях сделали его одним из наиболее востребованных и традиционных в мировой практике [1-4]. Основными объектами изучения были углеродсодержащие породы из золоторудных месторождений Верхне-Селемджинской структурно-металлогенической зоны Амурской области (Маломыр, Токур), месторождений Восточной Сибири (Ботогол, Сухой Лог), Талнаха (Россия) и другие. Происхождение углеродистых веществ (УВ) зависит от множества параметров, таких как температура, давление, каталитические примеси, литология вмещающих пород, время, тип углеродных и органических источников. Степень графитизации УВ обычно определяется методом рентгеновской дифракции, одним из недостатков которой является необходимость выделения УВ из породы. Микро-КР спектроскопия позволяет исследовать УВ непосредственно в породе, что обусловило ее широкое применение в науках о Земле.

Наиболее информативными параметрами КР спектра является положение и ширина полос графита G и дефектной полосы D1 (рис.). Показано, что богатые углеродом фазы имеют разную степень графитизации как в пределах одного месторождения, так, в большей степени, в породах разного генезиса (рис.). Помимо УВ в микро и нано-шкале зафиксированы минералы и минеральные ассоциации, которые находятся в тесном сростании с УВ. В одном из образцов был зафиксирован нонтронит – высокожелезистый глинистый минерал, что, вероятно, обусловило необычную морфологию графита, так как известно, что использование нонтронита при синтезе многослойных углеродных нанотрубок ведет к формированию нанотрубок разной формы [5]. Во многих породах УВ диффундирует в минеральную матрицу и имеет довольно низкую концентрацию, что не мешает определить их характеристики методом микро-КР спектроскопии.

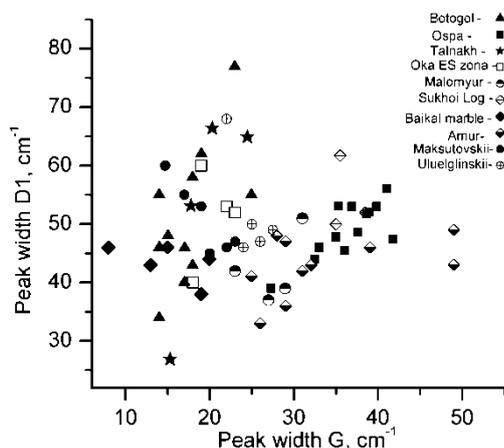


Рис. Соотношение ширины полосы G к ширине полосы D1 в КР спектрах УВ пород разных месторождений

Перспективным является применение КР спектроскопии в качестве геотермометра УВ [6,7], так как при исследовании рудообразующих процессов и построении генетической модели рудных месторождений температура это ключевой параметр. Кристаллографические характеристики УВ меняются с изменением температуры метаморфизма от разупорядоченного материала при низких температурах до упорядоченного графита при высоких температурах. Методом КР спектроскопии определены пиковые температуры метаморфизма в изученных породах. Проведено сопоставление полученных результатов с результатами, полученными другими методами.

## Литература

- [1] T.N. Moroz et al // Chemistry for sustainable development. 2000. V.8. P. 43-47.
- [2] A.G. Ryabenko et al // Carbon. 2007. V.45. P. 1492-1505.
- [3] V.A. Ponomarchuk et al // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2014. V.5, Is.1. P.123–129.
- [4] T.N. Moroz et al // J. Raman Spectroscopy. 2015. V. 46, Is.10. P. 959-963.
- [5] S. Kavecky et al. // Appl.Clay Sci. 2015. V.14. P. 170-178.
- [6] O. Beyssac et al // J. metamorphic Geol. 2002. V. 20. P. 859-871.
- [7] Yu. Kouketsu et al // Island Arc.-2014. V. 23. P. 33–50.

## Роль коллективных мод поверхностного плазмонного резонанса высокого порядка в эффективности усиления сигнала ГКР

С.Н. Терехов<sup>1</sup>, С.М. Качан<sup>2</sup>, А.Ю. Панарин<sup>1</sup>, П. Мойзес<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, 220072, пр. Независимости, 68-2

<sup>2</sup> Белорусский национальный технический университет, Минск, 220013, пр. Независимости, 65

<sup>3</sup> Институт физики, Карлов Университет, Прага, Чешская Республика

тел: +375 (17) 284-1771, факс: +375 (17) 284-0879, эл. почта: [s.terekhov@ifanbel.bas-net.by](mailto:s.terekhov@ifanbel.bas-net.by)

Оптимизация условий для получения максимального усиления сигнала гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) представляет большой интерес для практического применения метода в различных аналитических приложениях, а также при решении биологических и медицинских задач. В этой связи важным представляется вопрос установления соотношения между частотой локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ППР), длиной волны возбуждающего излучения и интенсивностью спектра ГКР. Существует два подхода к изучению влияния положения ППР на ГКР-активность: первый заключается в перестройке ППР при фиксированной длине волны возбуждения; второй – в варьировании частоты возбуждающего излучения при неизменном положении ППР. Ряд исследований, проведенных с использованием этих подходов для изолированных плазмонных наночастиц (НЧ), показали, что наибольшая эффективность усиления наблюдается в случае, когда полоса локализованного ППР располагается между длинами волн возбуждения и регистрируемой линии ГКР. Однако вопрос установления корреляций между положением максимума плазмонного резонанса и усилением сигнала ГКР для плотноупакованных НЧ до сих пор остаётся до конца невыясненным. Между тем, такие квазинепрерывные структуры, состоящие из близко расположенных частиц, представляют повышенный интерес, поскольку для них характерна значительная величина ближнего поля и, следовательно, чрезвычайно высокий уровень усиления ГКР.

Целью данной работы являлось изучение оптимальных условий получения максимального усиления ГКР сигнала наноструктурированными плёнками серебра, сформированными на подложках анодного оксида алюминия (Ag-ААО) методом вакуумного напыления. Исследовалось влияние изменения массовой толщины плазмонного серебряного покрытия ( $h = 15 \div 150$  нм) на поверхности ААО на спектр экстинкции и ГКР активность. То есть для изучения взаимосвязи между интенсивностью ГКР и положением ППР нами использовался первый подход – варьировалось положение ППР при неизменной длине волны возбуждения (441.6 нм).

Анализ изменения интенсивности линий ГКР водорастворимого порфирина  $\text{CuTMpyP4}$ , используемого в качестве соединения-аналита, при росте толщины слоя серебра показал, что существует немонотонная зависимость усиления ГКР от  $h$ , когда максимальный сигнал наблюдался в двух случаях: для образцов с  $h = 15$  и 120 нм. Сравнение полученной зависимости для интенсивности ГКР с поведением спектров экстинкции при увеличении массовой толщины  $h$  позволило установить корреляцию между уровнем усиления ГКР и положением ППР относительно длины волны возбуждения. Оказалось, что наилучшие условия усиления ГКР на образцах Ag-ААО реализуются при согласовании частоты возбуждения спектра ГКР с положением наиболее интенсивной коллективной ППР моды серебряной наноструктуры.

Для идентификации мод ППР был выполнен расчёт методом квазикристаллического приближения (QCA) статистической теории многократного рассеяния волн. Было показано, что для слоя плотно упакованных НЧ серебра с размером больше 50 нм возможна реализация не только дипольной моды, но и мод более высокого порядка (квадрупольной, октупольной и т.д.). При этом самым эффективным является возбуждение ГКР на длине волны, совпадающей с положением наиболее активных мод ППР с нерадиационным характером распада, которые генерируются главным образом при когерентном взаимодействии мод высокого порядка.

Таким образом, при выборе оптимальных условий для максимально эффективного усиления ГКР следует принимать во внимание не только структурные параметры плазмонных композитов, но и положение мод ППР с нерадиационным характером распада, в том числе мод высокого порядка, относительно частоты возбуждающего излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Фотоника, опто- и мкроэлектроника» (Задание 1.4.01)

## Раман картирование кристаллов алмаза с включениями оливина

С.С. Угапьева<sup>1</sup>, В.И. Попов<sup>2</sup>, С.В. Горяйнов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, Якутск, 677000, просп. Ленина, д.39, эл. почта: [sargylana-ugapeva@yandex.ru](mailto:sargylana-ugapeva@yandex.ru)

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, 677000, ул. Белинского, д.58. эл. почта: [volts@mail.ru](mailto:volts@mail.ru)

<sup>3</sup> ФГБУН Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, 630090, проспект Академика Коптюга, 3, эл. почта: [svg@igm.nsc.ru](mailto:svg@igm.nsc.ru)

Проведено картирование методом комбинационного рассеяния (КР) включений оливина в кристаллах алмаза из тр. Сытыкан и им. XXIII съезда КПСС на измерительном комплексе ИНТЕГРА СПЕКТРА, использовался объектив 100x с численной апертурой NA=0,7, КР спектры регистрировались низкошумящей CCD камерой с охлаждением до  $-70^{\circ}\text{C}$ . Для проведения измерений выбран режим со временем накопления сигнала в каждой точке 50 с, длиной волны возбуждающего излучения твердотельного неодимового лазера 532 нм и гелий-неонового газового лазера 632,8 нм, мощностью в пучке диаметром  $<1\text{ мкм}$  -  $\sim 3,5\text{ мВт}$  и  $\sim 3\text{ мВт}$ , соответственно, КР картирование проводилось шагом  $0,5\text{ мкм}$ .

Для проведения раман картирования отобраны образцы с включениями, находящимися в

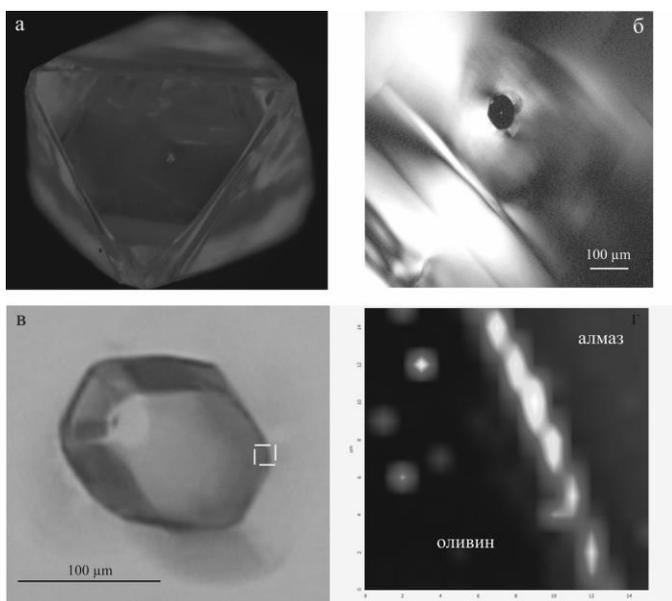


Рисунок 1. Алмаз с включением оливина в центральной области:

а - флуоресценция алмаза; б - пластинка с центральным включением при скрещенных николях; в - фото включения оливина (выделена область картирования); г - изображение "Raman mapping".

контакта алмаз-включение (ярко-желтый цвет) (рисунок 1, в - г). В КР- спектре данной области проявляются широкие полосы  $655\text{--}792\text{ см}^{-1}$ , характерные силикатному стеклу [3]. Следовательно, оливин в зоне контакта алмаз-включение представляет собой аморфное вещество.

### Литература

- [1] Т.Н. Мороз и др. // ДАН. 2014. Т.457, №1. С. 81-84.
- [2] E.S. Izraeli, J.W. Harris, O. Navon. Earth and Planetary Science Letters, V. 173 (1999)
- [3] T. Yasuzuka, H. Ishibashi, M. Arakawa, J. Yamamoto, H. Kagi // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 104 (2009)

# Усиление комбинационного рассеяния света локализованными плазмонами в наночастицах алюминия

А.О. Муравицкая<sup>1</sup>, П.М. Адам<sup>2</sup>, С.В. Гапоненко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, пр. Независимости, 68-2, 220072 Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Технологический университет Труа, ул. Мари Кюри, 12, 10300 Труа, Франция  
тел: +37517284-2528, факс: +37517281-3009, эл. почта: [alina.muravitskaya@imaph.bas-net.by](mailto:alina.muravitskaya@imaph.bas-net.by)

После открытия гигантского комбинационного рассеяния света в 1970-ых годах, это явление широко исследовалось для молекул вблизи наноструктурированных поверхностей благородных металлов (золота или серебра). В начале 1980-ых годов были найдены плазмонные свойства у алюминиевых наноструктур, однако только в последние годы начало развиваться направление алюминиевой плазмоники, а этот материал начали предлагать в качестве альтернативы золоту и серебру. Алюминий – один из самых распространённых материалов на Земле, обладающий плазмонными резонансами в широком диапазоне от ультрафиолета до ближней инфракрасной области, что открывает возможности его применения в оптоэлектронике, биологических анализах и других областях [1,2,3,4].

В данной работе исследованы экспериментально и средствами компьютерного моделирования (метод конечных разностей во временной области) плазмонные свойства алюминиевых наноструктур в видимом диапазоне, а также получено усиление комбинационного рассеяния света модельной молекулы (метиленовый синий). Наночастицы алюминия в форме трилистника были получены с помощью электронно-лучевой литографии (диаметр составляющих окружностей составлял 72 нм, дистанция между частицами в массиве – 216 нм).

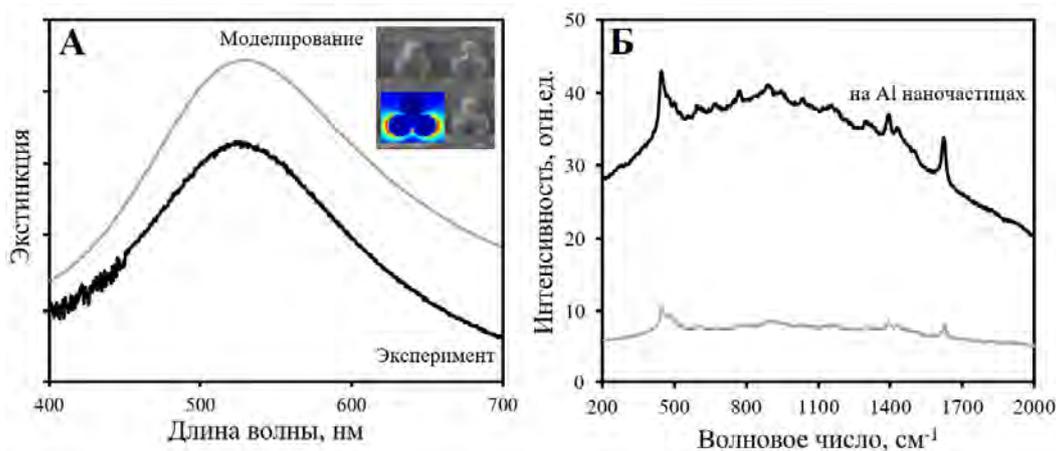


Рисунок 1. – А. Спектры экстинкции массива алюминиевых наночастиц (экспериментальный и полученный методами численного моделирования), на вставке – изображение сканирующей электронной микроскопии полученного массива и результаты расчёта  $|E|^2$  при длине волны падающего света в 632,8 нм. – Б. Спектры комбинационного рассеяния света метиленовым синим на стекле и на алюминиевой подложке.

Спектр экстинкции массива алюминиевых наночастиц имел выраженную плазмонную полосу с максимумом на 525 нм, что соответствовало результатам компьютерного моделирования для таких наночастиц (рисунок 1). Возбуждение комбинационного рассеяния света проводилось на длине волны 632,8 нм. В случае подложек с наночастицами алюминия относительная интенсивность характерных полос на 1623, 501, 448  $\text{см}^{-1}$  увеличилась в 3,3 раза, на спектре появились линии на 1302, 1154, 1040, 770, 665  $\text{см}^{-1}$ . Также значительно увеличился флуоресцентный фон.

## Литература

- [1] M. W. Knight et al. //ACS Nano. 2013. Т. 8., №. 1. С. 834-840.
- [2] J.Martin, J.Plain //Journal of Physics D: Applied Physics. 2014. Т. 48., №. 18. С. 184002.
- [3] D.Gérard, S.K.Gray //Journal of Physics D: Applied Physics. 2014. Т. 48. №. 18. С. 184001.
- [4] S.Tian et al. // Nanoletters. 2017. Т.17 №8. С.5071-5077.

## Исследование структурных особенностей рутила, модифицированного оксидом церия, методом комбинационного рассеяния

А.П. Никитин<sup>1</sup>, Н.В. Шикина<sup>2</sup>, З.Р. Исмагилов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово,  
650000, пр. Советский, 18

<sup>2</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,  
630090, пр. Лаврентьева, 5

тел.: +7 (3842) 36-55-86, эл. почта: [NikitinAndreyP@yandex.ru](mailto:NikitinAndreyP@yandex.ru)

Основной задачей, стоящей перед синтетиками в настоящее время, является разработка функциональных материалов с заданными физико-химическими свойствами. Объектом данного исследования является диоксид титана с иерархической 3D наноструктурой рутила, приготовленный методом низкотемпературного гидролиза  $\text{TiCl}_4$  и характеризующийся высоким значением удельной поверхности и развитой пористой структурой. Однако термическая обработка выше  $300^\circ\text{C}$  вызывает изменение дисперсных, текстурных и морфологических свойств материала на всех уровнях иерархической системы, что ограничивает возможность его использования в каталитических процессах. Для повышения термической стабильности нанорутила был применен метод модифицирования оксидом церия, который может стабилизироваться в области межблочных границ  $\text{TiO}_2$  и препятствовать срастанию частиц.

Целью работы является изучение возможности повышения термической стабильности нанорутила путем введения оксида церия. Для контроля физических (размер наночастиц) и химических (фазовый состав, длины связей) свойств был применен метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).

Рутил получали гидролизом  $\text{TiCl}_4$  в 0.5 М растворе  $\text{HCl}$  при  $90^\circ\text{C}$  и мольных соотношениях реагентов  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ti}^{4+}] = 39$ ,  $[\text{Cl}^-]/[\text{Ti}^{4+}] = 4.25$ . Высушенный порошок рутила пропитывали по влагоемкости водным раствором  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  из расчета содержания в образцах 5 мас.%  $\text{CeO}_2$ . Далее образцы чистого и модифицированного рутила прокаливали при температурах 300, 500, 700,  $1000^\circ\text{C}$ .

В спектрах КР рутил имеет лишь три активные моды:  $145\text{A}_{1g}$ ,  $447\text{E}_g$ ,  $612\text{B}_{1g}$ . Также совместно с вышеупомянутыми модами в спектре проявляется пик  $\sim 240\text{ см}^{-1}$ , который может быть отнесен к составному колебанию. Оксид церия, имея кубическую кристаллическую структуру типа флюорита, проявляет только одну разрешенную комбинационную моду  $465\text{F}_{2g}$ .

Образцы модифицированного рутила характеризуются основными модами валентных колебаний рутила и дополнительной полосой  $165\text{ см}^{-1}$ . Отсутствие полосы  $465\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о том, что в системе нет отдельной фазы флюорита, что согласуется с данными РФА исследований и подтверждает предположение о стабилизации ионов церия в области межблочных границ или дефектах структуры рутила. Дополнительная полоса  $165\text{ см}^{-1}$  появляется при  $300^\circ\text{C}$  и заметно снижается при  $500^\circ\text{C}$ , а при  $700^\circ\text{C}$  и выше практически «выжжена». Положение пика  $\text{B}_{1g}$  ( $610\text{ см}^{-1}$ ) практически не зависит от температуры. Пик  $\text{E}_g$  прокаленного при  $300^\circ\text{C}$ , смещается в красную зону (от  $444\text{ см}^{-1}$  до  $424\text{ см}^{-1}$ ), с последующим восстановлением положения максимума. Для образцов, прокаленных при  $300$  и  $500^\circ\text{C}$ , наблюдается уменьшение интенсивности пиков и увеличивается их полуширина, что говорит об уменьшении размеров исходных наночастиц (растрескивании) либо о разупорядоченности структуры с увеличением длины связей между атомами в кристаллической решетке с сохранением трансляционной симметрии. При дальнейшем увеличении температуры прокаливания структура «выравнивается».

Сравнение спектров КР образцов модифицированной серии и чистого рутила выявило значительное увеличение полуширины пиков  $\text{B}_{1g}$  и  $\text{E}_g$  образцов с  $\text{CeO}_2$  по сравнению с образцами чистого рутила во всем интервале температур прокаливания  $300\text{--}1000^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о замедлении роста кристаллитов рутила и повышении термической стабильности рутила, модифицированного  $\text{CeO}_2$ .

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0004). Проект V.45.3.4 - Развитие научных основ приготовления оксидных систем с заданными свойствами и катализаторов на их основе.

## Исследование углеродных сорбентов методом комбинационного рассеяния

А.П. Никитин<sup>1</sup>, А.П. Козлов<sup>1</sup>, В.Э. Цветков<sup>1</sup>, З.Р. Исмагилов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово,  
650000, пр. Советский, 18

<sup>2</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,  
630090, пр. Лаврентьева, 5

тел.: +7 (3842) 36-55-86, эл. почта: NikitinAndreyP@yandex.ru

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) является незаменимым инструментом изучения аморфных структур. К таким объектам можно отнести сорбенты, приготовленные на основе природных ископаемых углей, состав которых в основном состоит из углерода с различным типом гибридизации.

Исследование проводилось на КР спектрометре Renishaw Invia Basis при длине волны возбуждающего излучения 514.5 нм, с диаметром светового пятна и использовании дифракционной решетки 1800 ш/мм. Калибровка сдвига сигнала КР проводилась по основному колебанию кремния на 520 см<sup>-1</sup>.

Объектами исследования стали Барзасский уголь сапромикситового типа и углеродный сорбенты, приготовленные из него. Пробу угля измельчали до размеров частиц <3 мм, промывали водой от глинистых включений и сушили. Сорбенты получали методом карбонизации угля в присутствии щелочи (КОН или NaOH). Раствор щелочи вводили в массовом соотношении [уголь]/[щелочь] = 1:0.5, 1:1, 1:2. Далее смесь нагревалась до 800°C при скорости нагрева 8°C/мин и выдерживалась при 800°C в течение 1 часа. Спекшийся карбонизат измельчали и очищали от щелочи и сушили при 105°C до постоянной массы.

Спектры КР сорбентов представляют собой две основные полосы рассеяния первого порядка: ≈1350 см<sup>-1</sup> и ≈1600 см<sup>-1</sup>, и их обертонов, находящихся в спектральном диапазоне 2700 см<sup>-1</sup> ÷ 3200 см<sup>-1</sup>. Пик при 1600 см<sup>-1</sup> связан с полносимметричными колебаниями sp<sup>2</sup>-гибридизованных атомов углерода, находящихся в плоскости полициклических ароматических колец. Пик при 1350 см<sup>-1</sup> характерен для аморфного углерода, либо искажения графитовой плоскости sp<sup>3</sup>-гибридизованными атомами углерода. Такие атомы в основном находятся на краях зерен кристаллитов, из которых состоит сорбент. По отношению интенсивностей этих полос можно судить о мере разупорядоченности системы в целом. Довольно интенсивный спектр второго порядка говорит о хорошей кристалличности образца из-за малой вероятности двухфотонного процесса в аморфном теле.

Анализ спектров проводился при разложении полос на составные колебания с использованием функции, комбинирующей Гауссову и Лоренцеву функции, с долей Лоренца не менее 0.85. Образцы карбонизатов, приготовленные с использованием NaOH (1:2) имеют в своем составе более мелкие кристаллиты, чем образцы, приготовленные в тех же условиях из КОН. Об этом можно судить по смещениям основных пиков в синюю область (от 1352 см<sup>-1</sup> до 1364 см<sup>-1</sup> и от 1597 см<sup>-1</sup> до 1605 см<sup>-1</sup>) и увеличении полуширины пика колебания sp<sup>3</sup>-углерода от 136 см<sup>-1</sup> до 172 см<sup>-1</sup>, при использовании едкого натра. В пользу этого говорит и соотношение «беспорядок/порядок» системы с NaOH (1.27), основной вклад в который вносят СН-группы sp<sup>3</sup>-состоянии, находящиеся по границам отдельных кластеров, в отличие от более упорядоченной структуре после обработки КОН (0.92). Также у образца из NaOH наблюдается минимальная площадь поверхности по сравнению с остальными карбонизатами.

Сорбенты, приготовленные при различных условиях синтеза (размер угольных частиц, содержание щелочи) с использованием КОН, образуют схожие друг с другом структуры, соотношение «беспорядок/порядок» которых, для образцов практически не изменяется 1.14±0.04.

При возбуждении КР у образцов естественноокисленного Барзасского угля наблюдается интенсивная люминесценция с интенсивностью, в 10 раз превышающей интенсивность сигналов КР сорбентов. Это говорит о существенном отличии структуры исходного угля от карбонизатов, приготовленных на их основе.

В докладе будет приведен детальный анализ спектров КР сорбентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России по 2014-2020 годы». Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI61317X0079.

## Электродные композитные материалы с малым содержанием углерода. Особенности спектроскопии КРС и использование комбинированных подходов

Д.В. Пелегов<sup>1</sup>, Б.Н. Слаутин<sup>1</sup>, Д.К. Кузнецов<sup>1</sup>, В.И. Пряхина<sup>1</sup>, А.А. Кошкина<sup>1</sup>, К.И. Шишкин<sup>1</sup>,  
S.-K. Lin<sup>2</sup>, R.N. Nasara<sup>2</sup>, В.Я. Шур<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ИЕНиМ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002, ул. Мира, 19

<sup>2</sup> National Cheng Kung University, Tainan City 701, Taiwan (R.O.C.)

тел./факс: +7 (343) 261-7436, эл. почта: [dmitry.pelegov@urfu.ru](mailto:dmitry.pelegov@urfu.ru)

Различные формы углеродных материалов – графит, алмаз, графен, углеродные нанотрубки и другие являются, пожалуй, одним из самых популярных материалов, чья структура исследуется при помощи спектроскопии КРС. Однако существует ряд задач, где изучение структуры углеродных материалов методами СКРС всё еще может представлять некоторый интерес. Целью представляемого исследования является изучение композитных материалов с малым содержанием углерода – электродных материалов литий-ионных аккумуляторов и металл-углеродных композитов. В случае с электродными материалами различные формы углерода используются как проводящие добавки, компенсирующие низкую электронную проводимость активного материала, а также как покрытие, препятствующее увеличению среднего размера частиц при синтезе. В случае с металл-углеродными композитами, углеродные добавки позволяют модифицировать свойств исходных металлов. В обоих случаях массовая доля углерода довольно мала и составляет единицы процентов или даже доли процента.

В оксид-углеродных композитных материалах метод спектроскопии КРС является, пожалуй, основным инструментом наличия углеродных добавок, а также используется для определения доли IG/ID (соотношение доли графитизированного и разупорядоченного вкладов). Однако, принимая во внимание малую долю углеродных добавок, мы предлагаем использовать спектроскопию КРС для исследования не только структуры углерода, но и морфологии, а точнее равномерности нанесения углеродного покрытия на частицу плохо проводящих оксидов титаната лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) или железофосфата лития  $\text{LiFePO}_4$  (LFP). Для этого мы используем два оригинальных подхода. Первый использует накопление и статистическую обработку больших числа спектров КРС, а также их сравнение с результатами измерений рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и дифференциального термогравиметрического анализа (ТГА). Второй использует сочетание методов энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на базе сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для локального определения толщины углеродного покрытия и локального измерения спектров КРС на отдельных микронных и субмикронных частицах. Помимо этого исследуется разрушающее действие лазерного излучения на углеродное покрытие.

## Усиление сигналов КР атмосферного воздуха на серебряной дифракционной решетке

Д.В. Петров, А.Р. Зарипов

*Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Томск,*

*634055, Академический, 10/3*

*тел: +7 (3822) 493-185, эл. почта: [dpetrov@imces.ru](mailto:dpetrov@imces.ru)*

На сегодняшний день активно развивается направление газоанализа основанного на спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). Однако, основным недостатком, ограничивающим применение данного метода во многих областях, является низкий уровень интенсивности сигналов КР газовых компонентов, ввиду относительно низких сечений рассеяния и малой плотности молекул. Одним из многообещающих направлений для его преодоления является поверхностное усиление, именуемое в зарубежной литературе Surface Enhanced Raman Scattering (SERS). Данный эффект заключается в значительном усилении сигналов КР молекул находящихся вблизи SERS-активной поверхности (по разным оценкам до  $10^{14}$  раз) и обеспечивается совместным действием двух механизмов: химического и электромагнитного. Первый заключается в возрастании поляризуемости молекулы в результате переноса зарядов между электронными состояниями молекулы и зоной проводимости металла, второй связан с усилением напряженности локального электромагнитного поля вблизи границы раздела металл-диэлектрик. Необходимо отметить, что вклад химического механизма в усиление сигналов КР оценивается на уровне до  $10^3$  раз, остальной вклад дает электромагнитный механизм.

Считается, что электромагнитный механизм усиления в большей степени обусловлен возбуждением поверхностных плазмон-поляритонов (ППП) которые представляют собой связанные колебания объемной электромагнитной волны в диэлектрике и электронов проводимости в металле. ППП можно разделить на два типа: локализованные (ЛППП), возбуждаемые на металлических наночастицах и распространяющиеся (РППП), возбуждаемые на металлических пленках с помощью призм, либо решеток.

Важно отметить, что большинство экспериментальных работ, посвященных регистрации спектров SERS, основывается на адсорбции молекул на поверхности SERS-активных подложек. Однако, помимо проблем с десорбцией, данный подход обеспечивает усиление сигналов только определенных групп молекул, обладающих высокой адсорбционной эффективностью и поэтому для задач газоанализа он не является удобным. В свою очередь, дальное действие электромагнитного механизма усиления сохраняется на расстояниях не менее 30 нм [1] от поверхности, что создает основу для реализации методики усиления неадсорбированных газовых сред. На наш взгляд, наилучшим образом для этого подходят РППП возбуждаемые на решетках, по причине простоты изготовления РППП-активных поверхностей, обеспечивающих воспроизводимые результаты.

В работе продемонстрирована возможность усиления сигналов КР газовой среды за счет усиления электромагнитного поля вблизи периодической наноструктурированной поверхности в качестве которой была использована голографическая решетка с высотой штрихов 30 нм покрытая слоем серебра толщиной 30 нм. Увеличение интенсивности сигналов КР азота находящегося в атмосферном воздухе наблюдалось при обеспечении условий возбуждения РППП на поверхности решетки. Наибольшее усиление сигналов КР было зарегистрировано в случае использования коллинеарной схемы возбуждения РППП и составило  $\sim 8$  раз, при этом усредненный коэффициент усиления вблизи поверхности решетки составил  $\sim 4 \cdot 10^3$  [2]. Мы полагаем, что посредством оптимизации параметров используемой решетки, в частности, высоты штрихов и толщины серебряного слоя, возможно повышение эффективности возбуждения РППП, что, в свою очередь, должно привести к увеличению сигналов КР вблизи поверхности.

### **Литература**

- [1] V.I. Kukushkin, A.B. Van'kov, I.V. Kukushkin // JETP Lett. 2013. V. 98. N. 2. P. 64-69.
- [2] D.V. Petrov, A.R. Zaripov, N.A. Toropov // Optics letters. 2017. V. 42. N. 22. P. 4728-4731.

## Кристаллическая структура и колебательные свойства ферробората празеодима $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$

В.П. Петров, В.А. Чернышев, А.Е. Никифоров

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Свердловская область, Россия.  
тел. +7 (343) 375-44-44, эл. почта: [vladislav.petrov@urfu.ru](mailto:vladislav.petrov@urfu.ru)

Материалы, используемые в лазерной технике, представляют собой сложные соединения с ионно-ковалентной химической связью, содержащие подрешетку либо примесные центры редкоземельных (РЗ) ионов. Первопринципные расчеты являются наиболее последовательным подходом для анализа связи «структура – химический состав – свойства» в этих соединениях. Ферробораты  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $R$  – редкоземельный ион) интенсивно исследуются благодаря проявлению магнитных и магнитоэлектрических свойств. Исследование механизмов взаимодействия электрической и магнитной подсистем в ферроборатах приводит к необходимости изучения их фононных спектров.

В работе последовательно была рассчитана кристаллическая структура (в пространственной группе  $R32$ ), затем фононный спектр с учетом LO-TO расщепления. Степень участия иона в той или иной колебательной моде оценена путем расчета с изотопическим замещением, а также из анализа векторов смещений. Расчеты проводятся в программном пакете CRYSTAL14 в рамках теории функционала плотности с применением гибридных функционалов (B3LYP, PBE0), учитывающих как локальный, так и нелокальный (в формализме Хартри-Фока) обмен. Такие функционалы дают хороший результат для сложных систем с ионно-ковалентной связью.

Кристаллическая структура содержит спиральные цепи октаэдров  $\text{FeO}_6$ , закрученные вокруг тригональной оси, а также прямые цепи призм  $\text{RO}_6$ , нанизанные на тригональную ось. Кроме того, в структуре можно выделить два типа треугольников  $\text{BO}_3$ . Один тип – равносторонние треугольники  $\text{BO}_3$  – нанизаны на тригональную ось между призмами  $\text{RO}_6$ , второй тип – равнобедренные треугольники – находятся вне тригональной оси и связывают цепочки разного рода –  $\text{RO}_6$  и  $\text{FeO}_6$ . Рассчитаны частоты фундаментальных колебаний ферробората празеодима  $\Gamma=7A_1+13A_2+20E$  (в том числе две акустические моды –  $E$  и  $A_2$ ), а также интенсивности фононных мод. Согласно расчетам, максимальной интенсивностью в ИК обладает  $E$  мода с частотой  $\sim 1160 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям группы  $\text{BO}_3$  «равнобедренный треугольник».

Анализ векторов смещений, полученных из расчета, предсказывает, что в  $E$  моде с частотой  $576\text{-}578 \text{ см}^{-1}$  участвуют оба вида треугольников  $\text{BO}_3$ . В низкочастотной моде можно выделить существенные трансляции редкоземельного иона. В этой моде также присутствуют ротации  $\text{O}_2\text{-Fe-O}_3$  и  $\text{O}_2\text{-B}_2\text{-O}_3$ . В низколежащей моде можно выделить существенные трансляции РЗ иона, и, кроме того, ротации  $\text{O}_2\text{-B}_2\text{-O}_3$ .

В рамках теории функционала плотности проведен *ab initio* расчет кристаллической структуры и фононного спектра кристаллов со структурой хантита  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $R$  – редкоземельный ион). Из расчета определены координаты ионов в элементарной ячейке, постоянные решетки. Определены типы и частоты фундаментальных колебаний и интенсивности линий инфракрасного спектра. Рассчитаны упругие постоянные кристалла. Для низкочастотной  $A_2$  моды в  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  определена «затравочная» частота колебания, сильно взаимодействующего с электронным возбуждением на ионе празеодима. Результаты расчета хорошо согласуются с известными экспериментальными данными.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 3.9534.2017/8.9)

## Диагностика водно-этанольных растворов с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния и искусственных нейронных сетей

И.В. Пластинин<sup>1</sup>, С.А. Буриков<sup>1,2</sup>, Т.А. Доленко<sup>1,2</sup>, А.О. Ефиторов<sup>2</sup>, И.В. Исаев<sup>2</sup>, К.А. Лаптински<sup>1</sup>,  
О.С. Сарманова<sup>1</sup>, С.А. Доленко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет,

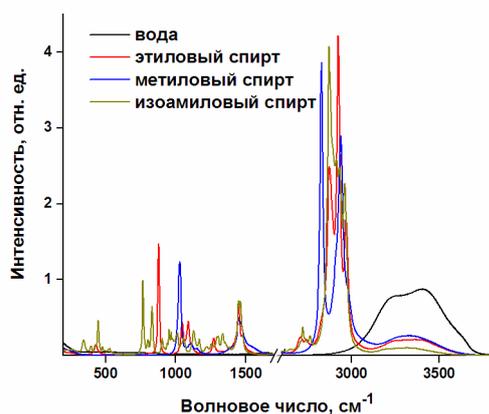
<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцина,

119991, ГСП-1, г. Москва, ул. Ленинские горы, д.1, стр.2,

тел: +7 (951) 994 64 01, эл. почта: [plastinin\\_ivan@mail.ru](mailto:plastinin_ivan@mail.ru)

Данная работа посвящена разработке метода экспрессной диагностики вредных примесей в алкогольных напитках. Такая постановка задачи была стимулирована участвовавшими в последние несколько лет случаями отравления контрафактным алкоголем. Для решения поставленной задачи использовался метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) в сочетании с методом искусственных нейронных сетей (ИНС). Спектроскопия КР обеспечивает экспрессность и дистанционность зондирования проб. ИНС представляют собой целый класс математических алгоритмов, широко применяющихся для решения обратных задач. Данный подход хорошо зарекомендовал себя при решении многих задач, связанных с диагностикой жидких сред [1,2].

Принципиальная возможность определения вредных примесей связана с тем, что большинство из них (например, метанол) имеют свои специфичные линии в спектре КР. На Рис.1 представлены спектры воды, этанола (основных компонентов алкогольных напитков) и наиболее опасных для человека примесей – метилового и изоамилового спиртов. В данной работе в качестве вредных примесей были выбраны метанол (основная причина отравления контрафактным алкоголем), сивушное масло и этилацетат (часто встречающиеся примеси в контрафактном и низкокачественном алкоголе). Так как основными компонентами сивушного масла являются изоамиловый и изопропиловый спирты, в качестве модели сивушного масла использовалась смесь 70/30 (по объему) изоамилового и изопропилового спиртов. Для решения задачи метанол, сивушное масло, этилацетат растворяли в смеси этанола с водой (концентрации этанола 35, 38, 40, 42, 45, 49, 53, 57%) в различных сочетаниях концентраций каждого из компонентов. Таким образом моделировались водки различной крепости. Концентрация вредных примесей варьировалась в диапазоне от 0% до концентраций летальной дозы. Была получена база спектров КР растворов (более 4000 образцов) в



спектральном диапазоне 200-3800 см<sup>-1</sup>, необходимая для обучения различных архитектур ИНС. Решалась многопараметрическая обратная задача – одновременное распознавание примесей в растворе и определение концентрации каждой из них.

Полученные результаты уверенно показали, что предложенный метод может обеспечить определение вредных примесей в алкогольных напитках с точностью на уровне значений предельно допустимых концентраций.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда 14-11-00579.

Рис. 1. Спектры КР воды, этилового, метилового и изоамилового спиртов.

### Литература

- [1] Буриков С.А. и др.// Нейрокомпьютеры: разработка, применение. 2010. № 3, сс. 55-69.
- [2] Dolenko S.A. et. al.// Pattern Recognition and Image Analysis. 2012, V. 22(4), pp. 551-558.

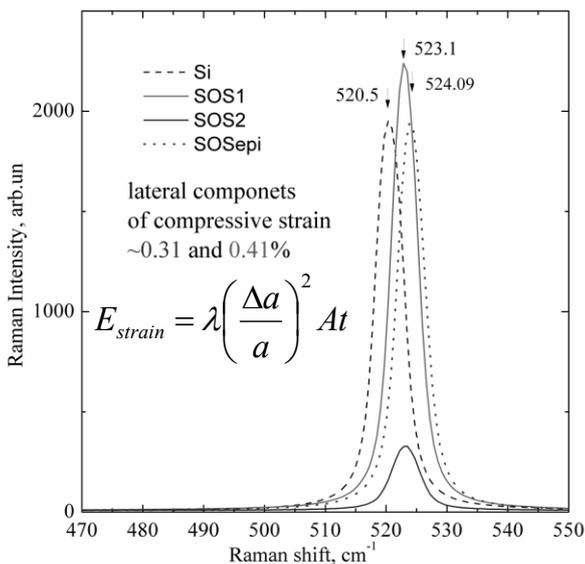
# Напряжения в КНС структурах, сформированных водородным переносом слоев кремния с оксидами на сапфир

В.П. Попов, А.В. Антонов, В.А. Володин, И.Е. Тыщенко

Институт Физики Полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,

630090, пр. ак. Лаврентьева 13, Новосибирск, Россия, эл. почта: [volodin@isp.nsc.ru](mailto:volodin@isp.nsc.ru)

Хорошо известная проблема интеграции гетерофазных материалов ограничивает возможности создания гетероструктур для большинства полупроводников из-за значительного рассогласования  $\epsilon$  их постоянных решетки а с постоянной решетки кремния aSi, где  $\epsilon = (a-aSi)/aSi$ , а также разницы в коэффициентах термического расширения  $\delta = (\alpha-\alphaSi)/\alphaSi$ . Эти различия ограничивают как толщину эпитаксиального слоя  $t$ , так и температурный интервал для гетероэпитаксиального роста. Так, например, получение тонких (до 100 нм) слоёв кремния на сапфире (КНС), аналогичных по структурным и транспортным свойствам объёмному кремнию, остается, несмотря на более чем пятидесятилетнюю историю создания таких структур, технологически сложной задачей из-за того,



что границы 3D зародышей после их сращивания в CVD процессе при  $\sim 1000^\circ\text{C}$  становятся центрами зарождения дислокаций и/или микродвойников, образующихся в процессе последующего охлаждения и релаксации термоупругих напряжений, ввиду разницы в коэффициентах теплового расширения (КТР) кремния ( $2.55 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) и сапфира ( $6.66 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [1-3]. Преодолеть эти проблемы можно с помощью технологии прямого сращивания (DB) [4].

Мы предложили для получения КНС структур DB технологию водородного переноса на сапфир слоёв кремния и термического  $\text{SiO}_2$  сращиванием при повышенных температурах [5]. Такой подход позволяет не только контролировать величину положительного заряда на гетерогранице с кремнием изменением толщин  $t$  слоев Si и  $\text{SiO}_2$ , но и изменять термоупругие напряжения за счет пластичности межслойного аморфного  $\text{SiO}_2$ . С помощью комбинационного рассеяния света (КРС) были

определены напряжения сжатия  $\sigma$  слоёв кремния в КНС пластинах без (SOS1), со слоем  $\text{SiO}_2$  толщиной 400 нм (SOS2) и в эпитаксиальном слое кремния (SOSePi) в КНС структуре по величине сдвига  $\Delta\omega$  пика однофононного рассеяния в кремнии:  $\sigma = 2.49 \times \Delta\omega (\text{cm}^{-1}) = 6.5 \text{ kbar}$  для DB структур КНС независимо от толщин слоёв, тогда как для SOSePi КНС напряжения заметно выше  $\sigma = 8.7 \text{ kbar}$  (рисунок).

Мы также предложили применять промежуточные слои на основе диоксида гафния с КТР =  $5.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , что может уменьшить остаточные напряжения в кремнии из-за меньшей разницы КТР и позволит после измерений спектров КРС сделать выводы о механизмах релаксации напряжений в нанометровых слоях кремния и оксидов на сапфире. Для дальнейшего уменьшения напряжений сжатия выгодно уменьшать температуру отжига DB КНС структур, составлявшую  $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$ , поскольку зависимость упругой энергии  $E_{strain}$  от модуля упругости  $\lambda$ , толщины  $t$  и площади структуры  $A$  линейная, а от разницы постоянных решетки – квадратичная (вставка на рисунке).

## Литература

- [1] M. E. Twigg, et al. // J. Appl. Phys. 1990. V.67, no.8. P.3706-3710.
- [2] E. Gartstein, et al. // Journ. Crystal Growth. 1999. V.205, no.8. P.64-70.
- [3] Mei Liu, et al. J. Mater. Res. 2013. V.28, no.11. P.1413.
- [4] Q.-Y. Tong, U. Gösele. Semiconductor wafer bonding. Jon Wiley and Sons, Inc. 1999, 320 p.
- [5] E.D. Zhanaev, et al. // Patent № RU 2538352. Bull. Invent. no. 1. 2015 (Rus).

## Колебательная и ориентационная релаксация роданид-иона в полимерах (ПВС, ПЭГ)

К.Ш. Рабаданов<sup>1</sup>, М.М. Гафуров<sup>1</sup>, Н.С. Шабанов<sup>1</sup>, М. Ахмедов<sup>1</sup>, М.Г. Какагасанов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Дагестанский научный РАН, АЦКП, Махачкала,  
367002, Магомеда Гаджиева, 45

<sup>2</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН  
тел: +7 (988) 780-1972, эл. почта: [rksh83@mail.ru](mailto:rksh83@mail.ru)

Интерес к исследованиям твердых полимерных электролитов (ТПЭ) обусловлен рядом их преимуществ по сравнению с другими электролитами. Они имеют хорошую электрохимическую стабильность, низкую воспламеняемость, токсичность и др. [1], что обеспечивает возможность создания на их основе твердотельных аккумуляторов энергии любой формы и размера при простом процессе их производства. В литературе мало сведений об их микроструктуре и фазовом состоянии, о характере динамических взаимодействий полимерной матрицы с ионами растворенной соли и механизмах переноса заряда в них и т.д.

Не менее важно иметь сведения о самой ионной соли: о степени ее диссоциации и процессах сольватации, наличии ионных пар и более сложных комплексов; о характере межчастичных (катион-анионных, ион-молекулярных) динамических взаимодействиях; наконец о природе заряженных частиц участвующих в переносе заряда и т.д. Для получения сведений о перечисленных элементарных динамических процессах в ионных конденсированных средах в последние годы успешно привлекаются методы колебательной спектроскопии. Их применение основано на использовании внутримолекулярных колебательных мод сложных ионов в многокомпонентной ионной системе для извлечения сведений об ионной динамике молекулярного иона и характере его локального окружения, о процессах комплексообразования и сольватации.

Молекулярные колебания аниона SCN<sup>-</sup> могут быть использованы в качестве зондов элементарных динамических взаимодействий в полимерных электролитах. Линейный трехатомный анион тиоцианат-ион характеризуется тремя внутренними колебаниями:  $\nu_1$  (2050 – 2070 см<sup>-1</sup>) – валентное колебание связи C≡N;  $\nu_2$  (470 – 490 см<sup>-1</sup>) – дважды вырожденное деформационное колебание линейного аниона SCN<sup>-</sup>;  $\nu_3$  (740 – 760 см<sup>-1</sup>) – валентное колебание связи C–S. Все эти колебания активны и в ИК спектре поглощения, и в спектре КР. Наиболее интенсивны колебания  $\nu_1$  и  $\nu_3$ .

Поскольку динамические процессы характеризуются временными параметрами, то, как правило, для их описания переходят от частотного описания спектра к его временному описанию. Такой переход осуществляется посредством использования так называемых временных корреляционных функций (ВКФ) колебательной и ориентационной релаксации,  $G_V(t)$  и  $G_{IR}(t)$ , являющиеся Фурье-преобразованиями контуров линий, регистрируемых в ИК поглощении и КР [2].

Таким образом, по результатам расчетов молекулярно-релаксационных характеристик можно увидеть, что в системе ПВС-роданид калия при низких концентрациях соли в полимерной матрице тиоцианат ион имеет относительно долгоживущее локальное окружение со стороны атома серы, которое связано, с влиянием матрицы связь C–S молекулярного аниона. При больших концентрациях соли характер колебательной и ориентационной релаксации близок к поведению тиоцианат иона в водных средах.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН.

### Литература

- [1] О.Н. Третинников, и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2013. Т. 55. № 8. С. 1031-1039.
- [2] М.М. Гафуров и др. // ЖПС. 2017. Т.85 вып.5. С.744-750.

## Зависимость КР-спектра кремния от температуры и давления

А.В. Романенко<sup>1,2</sup>, С.В. Горяйнов<sup>1</sup>, А.Ю. Лихачева<sup>1</sup>, С.В. Ращенко<sup>1,2</sup>, К.Д. Литасов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева, Новосибирск,  
630090, проспект Академика Коптюга 3

<sup>2</sup> НГУ, Новосибирск, 630090, ул. Пирогова 2

тел: +7-913-932-53-77, эл. почта: [romanenko.alxndr@gmail.com](mailto:romanenko.alxndr@gmail.com)

Измерение давления – исключительно важная задача при проведении высокобарических экспериментов в ячейках с алмазными наковальнями с использованием КР-спектроскопии. Однако, большинство существующих оптических индикаторов давления не подходят для экспериментального изучения процессов в минералах в присутствии надкритического водного флюида из-за растворимости в нём, затрудняющей определение давления и влияющей на химизм изучаемой системы [1]. Лишённым этого недостатка стандартом может быть кремний ввиду своей химической инертности и низкой растворимости в водных флюидах при высоких температурах и давлениях. Предыдущими исследователями изучалось влияние температуры при давлении 1 атм. [2] и давления при комнатной температуре [3] на положение основной полосы в КР-спектре кремния. Нашей задачей стало экспериментальное изучение КР-спектров кремния при одновременном воздействии температуры и давления с целью последующего использования его как индикатора давления.

Для решения поставленной задачи была использована ячейка с алмазными наковальнями и резистивным нагревом muScore (easyLab), в которую были помещены кремний вместе с  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$  и рубином в качестве независимых индикаторов температуры и давления. В качестве передающей давление среды был использован тефлон. КР-спектр кремния снимался на спектрометре LabRAM HR800 при трех значениях  $T = 25, 200$  и  $500$  °С и давлениях до 10 ГПа. Были получены зависимости смещения главной характеристической линии  $520,7$   $\text{см}^{-1}$  от давления для трех изотерм, описываемые квадратичной функцией (Рис. 1). С учётом температурного эффекта зависимость положения полосы  $520,7$   $\text{см}^{-1}$  кремния выражается как:

$$\nu_{520,7} = 0,21(3) \cdot P^2 + 6,2(3) \cdot P - 0,2441 \cdot T + 526,77,$$

где  $P$  – давление в ГПа,  $T$  – температура в градусах Цельсия.

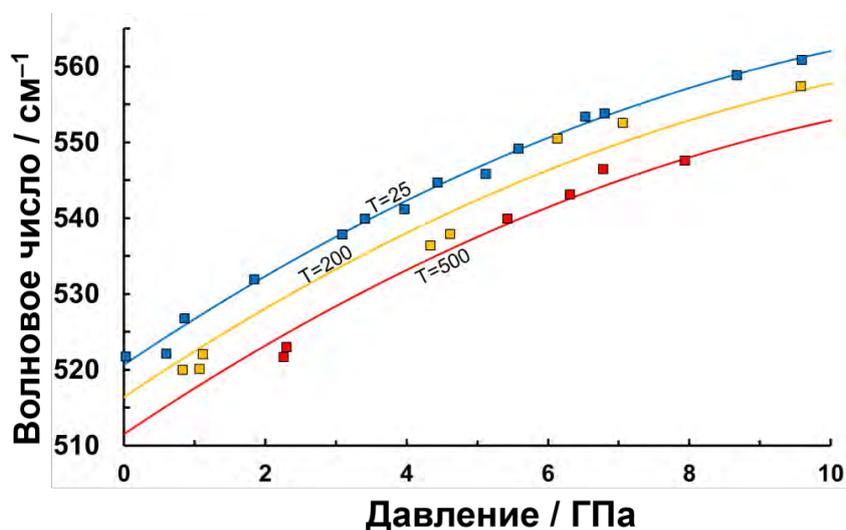


Рисунок 1. Зависимость положения основной полосы в КР-спектре кремния от давления и температуры.

### Литература

- [1] E. Datchi et al., Optical pressure sensors for high-pressure–high-temperature studies in a diamond anvil cell, 2007 High Pressure Research Vol. 27, No. 4, 447–463
- [2] T.R. Hart et al., Temperature Dependence of Raman Scattering in Silicon, 1970, Physical Review B Vol 1, No. 2, 638–643
- [3] T. P. Mernagh, L. Liu, Pressure dependence of Raman phonons of some group IVa (C, Si and Ge) elements, 1991, J. Phys. Chem. Solids Vol. 52, No. 3, 507–512

## Спектры комбинационного рассеяния света, тонкие особенности структуры и оптические свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{B}$

Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, Р.А. Титов, А.А. Яничев, Н.А. Теплякова

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева  
ФИЦ Кольский научный центр РАН, 184209 Апатиты, Россия.*

*E-mail: [sidorov@chemy.kolasc.net.ru](mailto:sidorov@chemy.kolasc.net.ru). Тел.(81555)79194. Факс (81555)61658.*

По спектрам КРС исследованы тонкие особенности структуры и оптические свойства серии кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , выращенных из расплава конгруэнтного состава, содержащего  $\sim 0.55\div 1.24$  мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Для выращивания кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  использовалась шихта, полученная методом твердофазного синтеза смеси пентаоксида ниобия, карбоната лития и борной кислоты. Неметаллический элемент бор не входит в структуру кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Несмотря на высокое содержание бора в расплаве (до  $\sim 1.24$  мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), его концентрация в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  находится на уровне следовых количеств ( $\sim 10^{-4}$  мас. %), т.е. на порядки ниже концентрации обычно используемых для модификации свойств  $\text{LiNbO}_3$  легирующих металлических добавок. Отсутствие бора в структуре  $\text{LiNbO}_3$  можно объяснить малым радиусом катиона  $\text{B}^{3+} \sim 0.2 \text{ \AA}$  (ионные радиусы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+} = 0.68 \text{ \AA}$ ), невозможностью октаэдрической координации иона  $\text{B}^{3+}$  по кислороду в структуре  $\text{LiNbO}_3$  (как у иона  $\text{Nb}^{5+}$ ), а также невозможностью образовать ионное взаимодействие с кислородом (как ион  $\text{Li}^+$  или ионы легирующих металлов  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и т.д.). Однако оксидные соединения бора, как сильные комплексообразователи и растворители, оказывают заметное влияние на структуру и физические характеристики расплава, а, следовательно – на структуру и свойства кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , что выражается, в частности, в увеличении температуры плавления (на  $\sim 10 \text{ K}$ ) и температуры Кюри ( $\sim$  на  $47 \text{ K}$ ) по сравнению с номинально чистым конгруэнтным кристаллом. Причиной изменения свойств кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , по-видимому, является изменение вязкости и структуры расплава вследствие присутствия бора. По спектрам КРС показано, что примесь бора в расплаве уменьшает в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  количество дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , снижает содержание неконтролируемых многозарядных металлических примесей, тем самым, понижая эффект фоторефракции, повышает структурную и оптическую однородность кристалла. О низком эффекте фоторефракции и высоком качестве монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  свидетельствует также двулучепреломление, явно выраженное визуально, при распространении лазерного луча перпендикулярно полярной оси  $Z$ . В более разупорядоченных кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  с более высоким эффектом фоторефракции двулучепреломление «замазано» эффектами разупорядочения и фоторефракцией и визуально не проявляется. Обнаружены заметные отличия спектров КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  от спектров номинально чистых конгруэнтных и стехиометрических кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . При изменении состава шихты концентрация бора в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  остается постоянной ( $\sim 10^{-4}$  мас. %), но при этом изменяется эффект фоторефракции и наблюдаются изменения во всем спектре КРС: в области двухчастичных состояний акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю ( $100\div 150 \text{ см}^{-1}$ ), в области колебаний катионов ( $200\div 300 \text{ см}^{-1}$ ), находящихся в кислородных октаэдрах  $\text{BO}_6$  ( $\text{B} - \text{Nb}, \text{Li}, \text{B}$ ), в области колебаний атомов кислорода кислородных октаэдров  $\text{BO}_6$  ( $500\div 900 \text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует об изменении в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (при изменении состава расплава) порядка чередования основных, легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла и о «возмущении» кислородных октаэдров структуры.

Таким образом, легирование ниобата лития неметаллическими добавками открывает новые подходы к получению номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  с заданными свойствами, когда определенным образом химически активным элементом структурируется расплав, но при этом легирующая добавка не входит в структуру кристалла. Этот подход позволяет путем направленного структурирования расплава получать кристаллы  $\text{LiNbO}_3$ , обладающие такими же свойствами, как и легированные кристаллы, но по упорядочению структурных единиц катионной подрешетки и дефектам  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  приближающиеся к кристаллу стехиометрического состава. В то же время, кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  обладают существенно меньшим эффектом фоторефракции по сравнению с кристаллами  $\text{LiNbO}_3$  стехиометрического состава.

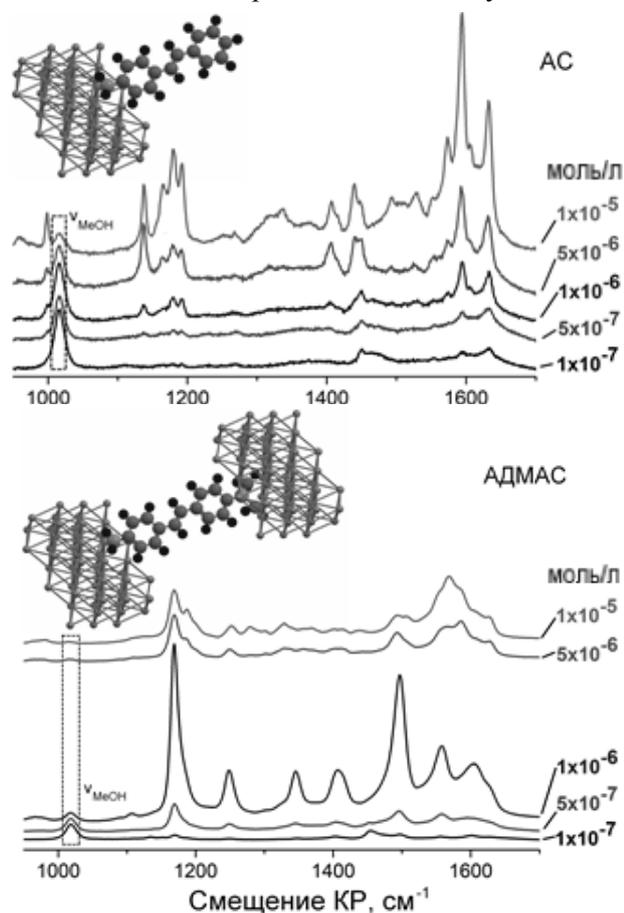
# Гигантское комбинационное рассеяние на серебряных субстратах, модифицированных моно- и бифункциональными азостильбенами

А.Н. Смирнов, О.В. Одинцова, Е.В. Соловьева

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, 198504,  
Университетский пр., 26

тел: +7 (921) 761-1861, эл. почта: [alexnicksmirnow@gmail.com](mailto:alexnicksmirnow@gmail.com)

Создание новых оптически активных материалов представляет большой интерес для различных современных технологий и устройств. Цель настоящего исследования заключается в изучении методами Гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) и электронной спектроскопии оптических свойств металлорганических субстратов наноразмерного диапазона и их поведения при изменении внешних условий среды. Объектами являются азостильбены, выступающие в роли лигандов, модифицирующих наночастицы серебра. Данный класс органических пигментов обладает выраженными фотофизическими свойствами [1], объединение которых со свойствами плазмонных субстратов является перспективным подходом для получения систем, чьи физико-химические свойства можно направленно менять путем внешнего воздействия.



Ранее нами была изучена возможность модификации свойств наночастиц серебра 4,4'-диаминостильбеном. Показана возможность получения ансамблей наночастиц с зонами «горячих точек», в которых диаминостильбен выступает в качестве молекулярного линкера [2]. В рамках данной работы исследовано влияние структуры и количества функциональных групп в молекуле азостильбена на свойства получаемых металлорганических субстратов. Для анализа спектральных данных привлечены квантово-химические расчеты методом DFT изучаемых молекул в условиях адсорбции на кластерах серебра.

На рисунке приведены зависимости спектров ГКР от концентрации лиганда для 4-аминостильбена (АС) и 4-амино-4'-диметиламиностильбена (АДМАС). Как видно, они имеют принципиально разный характер. В случае АС наблюдается закономерный рост сигнала ГКР по мере увеличения концентрации лиганда в растворе без существенных сдвигов полос. В случае АДМАС наблюдается немонотонное изменение интенсивности спектров, сопровождающееся изменением их контура.

Полученные концентрационные зависимости ГКР спектров АС и АДМАС соответствуют двум разным типам адсорбции азостильбенов на поверхности серебра: 1) путем координации к поверхности по одной функциональной группе и 2) путем координации к поверхности одновременно по двум функциональным группам. Наноструктуры, получаемые при втором типе адсорбции азостильбенов, обеспечивают большее усиление КР и являются более предпочтительными с точки зрения основы новых оптически активных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-10209). Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ: «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Вычислительный ресурсный центр».

## Литература

- [1] G. Likhtenshtein. Stilbenes. Wiley-VCH Verlag GmbH. Weinheim, 2010. 348 p.
- [2] E.V. Solovyeva, E.V. Ubyivovk, A.S. Denisova // Coll. Surf. A. 2018. V. 528. P. 542-548.

## Структура Ge(GeSn) слоев, полученных в матрице Si

А. Б. Талочкин

Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова, Новосибирск 630090, Лаврентьева 13,

тел: +7 (383) 330-6631. эл. почта: [tal@isp.nsc.ru](mailto:tal@isp.nsc.ru)

Основными методами структурного анализа нанометровых полупроводниковых структур являются электронная микроскопия (ЭМ) и сканирующая туннельная микроскопия (СТМ). Каждый из них имеет свои ограничения. Так, ЭМ, обладая атомным разрешением, не различает тип атомов, а также точечные дефекты и аморфное состояние не проявляются на ЭМ изображениях. СТМ позволяет наблюдать рельеф поверхности, не различая состояние кристалла. Поэтому важные особенности часто могут выпадать из рассмотрения. Данная работа посвящена применению наряду с ЭМ и СТМ спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на оптических фонах для исследования структурных особенностей сверхтонких Ge(GeSn, GeSiSn) слоев, полученных в матрице Si с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ).

Интерес к изучаемым структурам связан с тем, что внедрение олова в Ge(SiGe) позволяет получить прямозонный материал на основе элементов IV группы, излучательную способность которого можно использовать в приборах Si технологии. Низкую равновесную растворимость Sn в Ge и тенденцию к сегрегации удается преодолеть, используя аномально низкую температуру МЛЭ роста ( $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), т.е. в сильно неравновесных условиях. Так как атомы Sn значительно увеличивают поверхностную подвижность остальных компонент в процессе роста (эффект сурфактанта), структура полученного слоя должна определяться кинетикой роста и сильно отличаться от структуры, ожидаемой из равновесных представлений. Изучение структурных особенностей Ge(GeSn, GeSiSn) слоев, полученных в данных условиях было целью настоящей работы. Оказалось, что применение КРС позволило в этих трех случаях получить ключевую информацию для выявления необычных особенностей структуры данных слоев.

СТМ анализ показал, что при росте Ge на Si ( $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) возникает островковый рост. С увеличением покрытия плотность и размеры островков растут и они сливаются в сплошной слой. Характерный размер островков составляет 2 нм, а их плотность достигает  $(5-8)\cdot 10^{12}\text{ см}^{-2}$ . Спектры КРС на оптических фонах обнаруживают два пика: псевдоморфного Ge и аморфного Ge. В результате, полученная пленка Ge состоит из псевдоморфных островков, окруженных аморфной компонентой [1]. При повышении температуры роста до  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  последняя кристаллизуется в сильно дефектный Ge. Обнаруженная структура объясняет ЭМ данные, полученные ранее.

Добавление Sn (2-4 ат.%) приводит к значительным изменениям в структуре GeSn слоя. СТМ анализ показал, что размер островков увеличивается до 20 нм. В спектрах КРС наблюдались фоновые линии псевдоморфного Ge и GeSn раствора. Это означает пространственное разделение этих компонент в полученном слое [2]. Отсюда, Sn увеличивая диффузионную длину адатомов Ge, не встраивается в тело островков. После завершения их формирования Sn оказывается в межостровковом пространстве, где образуется тонкий слой твердого раствора  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  аномально большого состава  $x\approx 0.4$ .

Анализ КРС спектров  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x-y}\text{Sn}_y$  растворов показал, что превышение содержания Sn над пороговым значением  $y\approx 5$  ат.% индуцирует распад раствора на две области. Одна из них обогащена Si, а другая Ge, так, что содержание Ge  $x$  может вдвое превышать номинальное значение. Этот распад связан со взаимодействием компонент (Sn, Ge, Si) в процессе роста на Si подложке [3].

### Литература

- [1] A.B. Talochkin, A.A. Shklyayev, and V.I. Mashanov// J. Appl. Phys. 2014. v. 115. p. 144306
- [2] A.B. Talochkin and V.I. Mashanov// Appl. Phys. Lett. 2014. v. 105, p. 263101
- [3] A.B. Talochkin, V.A. Timofeev, A.K. Gutakovskii, and V.I. Mashanov// J. Cryst. Growth. 2017. v. 478, p. 205-211.

## Неупругое рассеяние света в пленках железо-иттриевого граната и пермаллоя

А.В. Телегин, В.Д. Бессонов, В.С. Теплов

*Институт Физики Металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, 620137, С. Ковалевской 18*

*тел.: +7 (343) 378-3743, факс: +7 (343) 374-5244, эл. почта: [telegin@imp.uran.ru](mailto:telegin@imp.uran.ru)*

Процессы неупругого рассеяния света магнитными средами в результате его взаимодействия с локальными флуктуациями намагниченности этих сред (Мандельштам-Бриллюэновского рассеяние - МБРС) сегодня являются востребованным бесконтактным методом изучения дисперсии спиновых возбуждений в магнитных микро- и наноструктурах благодаря развитой методике с использованием одномодового монохроматического лазера и многопроходного интерферометра Фабри-Перо [1,2]. В качестве основных объектов исследований выступают планарные структуры на основе магнитных диэлектриков и металлов, которые обладают слабым затуханием магнитной подсистемы, относительно дешевы в изготовлении и широко используются в различных областях спинтроники и магноники.

В настоящей работе исследовались особенности спектра собственных (тепловых) магнитных колебаний и дисперсии магнитостатических спиновых волн в пленках на основе железо-иттриевого граната (ЖИГ) и пермаллоя разной толщины, выращенных на подложке гадолиний-галлиевого граната и кремния, соответственно. Излучение лазера Spectra-Physics с длиной волны 532 нм и мощностью излучения 10 мВт в пятне размером 0.4 мм фокусировалось на образце сначала со стороны пленки, а затем со стороны подложки для выделения возможных вкладов, связанных с поверхностью и объёмом магнитного материала.

Методом МБРС были получены спектры рассеянного света в пленках во внешнем магнитном поле в геометрии обратного рассеяния. Показано, что частоты детектируемых пиков рассеянного света зависят от величины поля, что говорит об их магнитном происхождении. Дисперсионная зависимость пиков хорошо описывается приближением Киттеля для ферромагнитного резонанса и дисперсионной зависимости магнонов в приближении Калиникоса-Славина [3]. Показано, что изменение геометрии эксперимента от обратного к квазипрямому рассеянию света приводит к различному выбору интервалов волновых векторов магнонов, что проявляется в уширении и размывании формы спектра и появлению сателлитных линий. Данное поведение обусловлено комбинацией вкладов объёмных и поверхностных магнитостатических спиновых волн в спектры МБРС пленок. Обнаружены и изучены дисперсионные зависимости поверхностных и псевдо-поверхностных магнитостатических спиновых волн в наноразмерных пленках пермаллоя. Показано, что в их формировании участвуют как обменное взаимодействие, так и поверхностная анизотропия пленок. Полученные данные хорошо описываются в рамках ферромагнитного и спин-волнового резонанса для закрепленных поверхностных спинов с учётом оптических и кинетических свойств пленок, что свидетельствует о высоком качестве границ разделов полученных образцов.

Таким образом, методика МБРС, обладающая высокой пространственной, частотной и временным разрешением, перспективна для анализа спиновых возбуждений в пленочных магнитных структурах разной толщины. Правильный выбор геометрии эксперимента является важным для корректного анализа полученных результатов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Спин» № 0120146330), при частичной поддержке гранта Минобразования РФ № 14.Z50.31.0025 и гранта Президента РФ № МК-4959.2018.2.

### *Литература*

- [1] М.Г. Коттам, Д.Дж. Локвуд. Рассеяние света в магнетиках. М.: Наука, 1991. 272 с.
- [2] S.O. Demokritov, V.E. Demidov // IEEE Trans. on magnetics. 2008. V.44, №1. P.6-12.
- [3] B.A. Kalinikos, A.N. Slavin // Solid State Physics. 1986. V.19, №35. P.7013.

## Влияние взаимного расположения наночастиц золота и аналита на усиление комбинационного рассеяния света

О.С. Кулакович, Е.В. Шабуня-Клячковская, А.С. Мацукович, **Л.Л. Троцюк**, С.В. Гапоненко

Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск,  
220072, Независимости, 68-2

тел: +375 17 284-25-28, эл. почта: [l.trotsiuk@ifanbel.bas-net.by](mailto:l.trotsiuk@ifanbel.bas-net.by)

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) – это важный ультра чувствительный аналитический инструмент для получения структурной информации об адсорбированном веществе. Со времени открытия более 40 лет назад научные исследования были направлены на поиск параметров, влияющих на коэффициент усиления ГКР, а также на разработку наноструктурированных ГКР-активных подложек металла с учетом этих параметров для получения максимального интегрального усиления. Активно изучается влияние размера и формы наночастиц металла, морфологии подложек, положения плазмонного резонанса, длины волны возбуждения, расстояния «металл-аналит» и др.[1-3]

В данной работе исследовано влияние взаимного расположения наночастиц золота и аналита на коэффициент усиления ГКР. Были изучены конфигурации «аналит на пленке Au», «аналит под пленкой Au» и «аналит между пленками Au» – «сэндвич»-конфигурация.

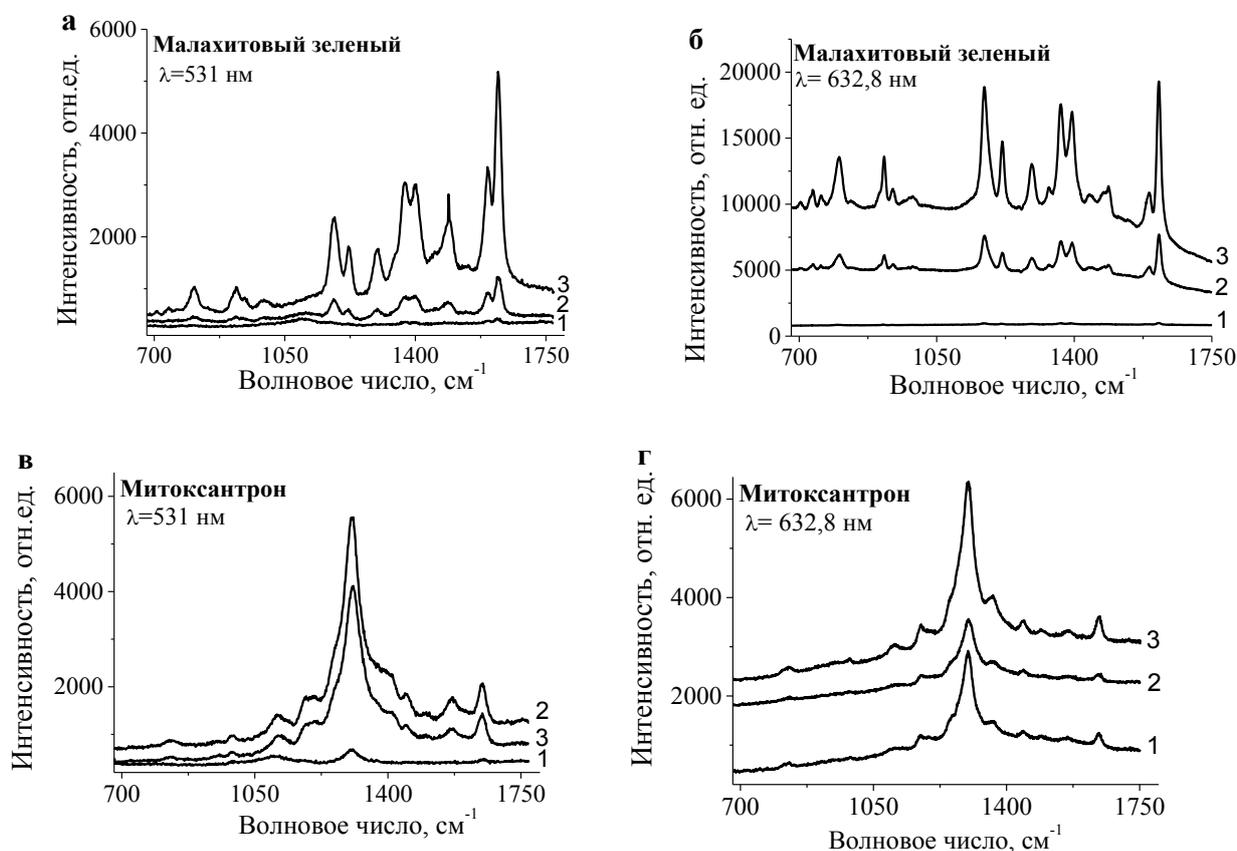


Рисунок 1. – Спектры ГКР малахитового зеленого (а, б) и митоксантрона (в, г):  
кривая 1 – аналит на пленке Au, 2 – аналит под пленкой Au, 3 – «сэндвич»- конфигурация.

Было показано (рисунок 1), что «сэндвич»- конфигурация позволяет до 5 раз повысить величину регистрируемого сигнала ГКР по сравнению с конфигурацией «аналит под пленкой Au» и до 60 раз по сравнению с конфигурацией «аналит на пленке Au». Кроме того, конфигурации «сэндвич» и «аналит под пленкой» препятствуют фотодеградациии красителей, что важно для исследования аналитов с низкой фотостабильностью.

### Литература

- [1] C. J. Orendorff, A. Gole, T. K. Sau, C. J. Murphy. // *Anal. Chem.*, 2005. V.77. P. 3261-3266.
- [2] T. Abdallah et al // *J. Raman Spectrosc.*, 2012. V.43. P. 1924-1930.
- [3] J Zheng et al // *Langmuir*, 2003. V. 19. P. 632-636.

## Структура и динамика решетки редкоземельных гранатов $RE_3Al_5O_{12}$ (RE = Gd–Lu, Y): *ab initio* расчет

**В.А. Чернышев**, А.В. Сердцев, А.Е. Никифоров  
Уральский Федеральный университет, Екатеринбург, 620002, Мира, 19  
тел: +7(343) 389-95-98, , эл. почта: [vladimir.chernyshev@urfu.ru](mailto:vladimir.chernyshev@urfu.ru)

В работе из первых принципов, в рамках МО ЛКАО подхода, проведено исследование структуры и динамики решетки редкоземельных гранатов  $RE_3Al_5O_{12}$  (RE = La–Lu, Y), а также кристаллической структуры примесных центров  $R^{3+}$  в  $Y_3Al_5O_{12}$  (R = La–Lu).

Кристаллы  $Y_3Al_5O_{12}$ , активированные лантаноидами, и редкоземельные гранаты  $RE_3Al_5O_{12}$  привлекают внимание как перспективные материалы для лазерной и светодиодной техники [1,2]. Кристаллическое поле на редкоземельном ионе определяется его ближайшим окружением – лигандами и следующими за ними ионами. Для исследования оптического спектра этих материалов необходима информация о локальном окружении редкоземельного иона.

Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (DFT). Показана необходимость использования гибридных функционалов, учитывающих нелокальный обмен в формализме Хартри-Фока и корреляции. Была использована программа CRYSTAL [3], предназначенная для *ab initio* расчетов периодических структур. Показано, что описание внутренних оболочек редкоземельного иона по  $4f$  включительно, посредством псевдопотенциала («*4f-in-core*»), позволяет существенно уменьшить время расчета «computer cost» с сохранением точности описания структуры и динамики решетки.

Анализ векторов смещений, полученных из *ab initio* расчета, позволил провести детальное отнесение фундаментальных колебаний  $Y_3Al_5O_{12}$ . Показано сильное смешивание колебаний структурных групп  $YO_8$ ,  $AlO_4$  и  $AlO_6$ . Расчеты с изотопическим замещением позволили для каждого иона оценить диапазон частот, в котором проявляются его колебания.

Показано, что искажение решетки в примесных центрах  $Y_3Al_5O_{12}:R^{3+}$  локализовано в пределах двух координационных сфер. Расстояние «RE – лиганд» не зависит от того, является ли RE ион примесным в матрице или образует в кристалле регулярную подрешетку (совпадает в пределах 0,005 Å).

Исследована зависимость ИК и КР мод  $RE_3Al_5O_{12}$  от давления. Показано, что наиболее слабо от давления зависит низкочастотная  $E_g$  мода, в которой смешиваются внешние колебания групп  $ReO_8$ ,  $AlO_4$  и  $AlO_6$ . Наиболее сильно – высокочастотные моды всех типов, обусловленные валентными колебаниями групп  $AlO_4$  и  $AlO_6$ .

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 3.9534.2017/8.9).

### Литература

- [1] Speghini, F. Piccinelli et al. //Optical Materials. 2011. V. 33. №. 3. P. 247-257.
- [2] S. Nishiura, S.Tanabe et al. //Optical Materials. 2011. V. 33. №. 5. P. 688-691.
- [3] R. Dovesi, R. Orlando et al. // Int. J. Quantum Chem. 2014. V.114. P.1287-1317.

## Фононный спектр $\text{MeF}_2$ (Me=Ca, Sr, Ba, Pb) в кубической и орто- фазах: *ab initio* расчет

В.А. Чернышев, В.С. Рюмшин

Уральский федеральный университет, 620002, ул. Мира, 19, Екатеринбург, Россия

[Vladimir.Chernyshev@urfu.ru](mailto:Vladimir.Chernyshev@urfu.ru)

Интерес к флюоритам обусловлен их разнообразным применением, в частности, как оптических материалов [1,2]. Флюориты  $\text{MeF}_2$  являются перспективными матрицами для допирования редкоземельными ионами. Некоторые из них существуют в двух фазах (кубической  $\beta$ -фазе и орторомбической  $\alpha$ -фазе), в связи с этим представляет интерес исследование фононного спектра этих материалов как в кубической, так и в орторомбической фазе из первых принципов.

В данной работе в рамках МО ЛКАО подхода, с использованием гибридных DFT функционалов, учитывающих вклад нелокального обмена в формализме Хартри-Фока, проведено исследование кристаллической структуры и фононного спектра кристаллов  $\text{MeF}_2$  (Me=Ca, Sr, Ba, Pb) как в кубической, так и в орто- фазе. Определены частоты и типы фундаментальных колебаний, активных в ИК и КР. Исследовано влияние гидростатического сжатия на эти кристаллы, исследован структурный фазовый переход из кубической в орторомбическую фазу под воздействием давления.

Расчеты проводились в программе CRYSTAL14, предназначенной для моделирования периодических структур в рамках МО ЛКАО подхода [3].

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, проект № 3.9534.2017/8.9

### Литература

- [1] C.W.E. van Eijk. 10th Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Activated by Rare-Earth Transitional-Metal Ions / Ed. A.I. Ryskin, V.F. Masterov. Proc. SPIE2706, 158 (1996).
- [2] K. Kawano, R. Nakata. Proc. of the 1st Asia-Pacific EPR/ESR Symp. Hong Kong (1997). P. 423.
- [3] R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P.D'Arco, Y. Noel, M. Causa, M. Rerat, B. Kirtman, CRYSTAL14: A program for the *ab initio* investigation of crystalline solids, Int. J. Quantum Chem. 114 (2014) 1287-1317.

# Is it really TERS? Why standards in tip-enhanced Raman spectroscopy are needed and what we are doing about it

Raul D. Rodriguez<sup>1</sup>, Diana Davila Pineda<sup>2</sup>, Ashutosh Mukherjee<sup>3</sup>, Lina Dedelaite<sup>4</sup>, Arunas Ramanavicius<sup>4</sup>, Dietrich R.T. Zahn<sup>3</sup> and Evgeniya Sheremet<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Tomsk Polytechnic University, Lenina ave. 30, 634034, Tomsk, Russia

<sup>2</sup> IBM Research Nanocenter Operations, IBM Research – Zurich, Switzerland

<sup>3</sup> Chemnitz University of Technology, 09107 Chemnitz, Germany

<sup>4</sup> Faculty of Chemistry, Department of Physical Chemistry, Vilnius University, Vilnius, Lithuania  
phone: +7 923 432 23 27, email: [raulmet@gmail.com](mailto:raulmet@gmail.com), [www.ters-team.com](http://www.ters-team.com)

Now in its teens, we are witnessing a remarkable evolution of tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) for the characterization of nanomaterials with optical spectroscopy taken beyond the diffraction limit of light. However, TERS is a young technique, and there are still some major bottlenecks in the adoption and routine application in academic and industrial laboratories. This situation will drastically improve with the establishment of appropriate reference samples for TERS that can be adopted as standards by the scientific community working in this field. Beyond the modest single point comparison of spectra with and without tip usually reported, here we aim at investigating a robust sample system that can be implemented for full TERS hyperspectral imaging. Carbon nanotubes, graphene oxide, and organic molecules deposited on different metallic nanostructures will be discussed as potential reference materials for TERS imaging. We discuss the best choice we have identified in terms of universality to work with different illumination configurations and scanning probe microscopes, overall cost, ease of use, and preparation. This work, realized within the EU COST Action MP1302 involving leading nanospectroscopy experts in Europe, makes a direct contribution to and towards solving a persistent issue in the ever growing TERS community.

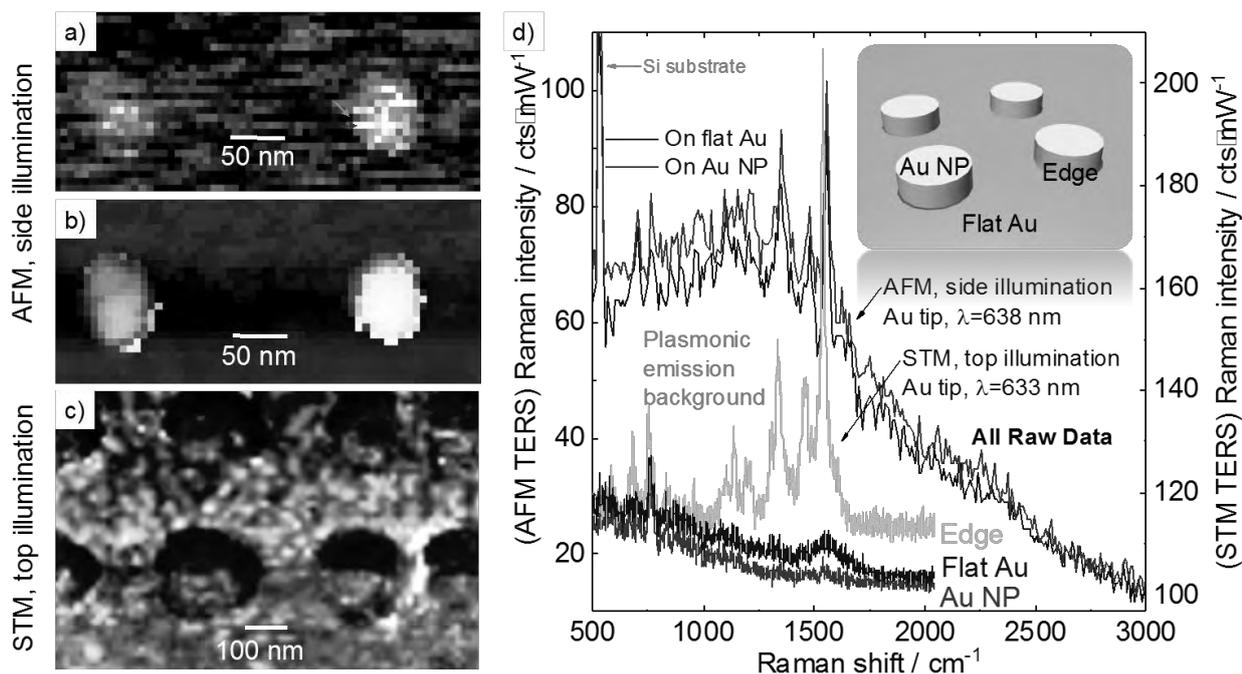


Figure a) TERS image of the 1535 cm<sup>-1</sup> mode of CoPc using AFM, a fully metallic Au tip, and 638 nm laser excitation. b) Topography image obtained simultaneously to a). c) Similar TERS image obtained with STM, fully metallic Au tip, and 633 nm laser excitation. d) Comparison of the TERS spectra obtained in the two configurations (AFM and STM) at different regions of an Au nanoparticle (NP) reference sample functionalized with 2 nm of cobalt phthalocyanine. The regions on the sample where the spectra were extracted are shown in the inset sketch.

## Сравнение структурных особенностей расплавов молибдатов лития и калия

А.А. Соболев<sup>1</sup>, В.Е. Шукшин<sup>1</sup>, В.И. Луканин<sup>1</sup>, Л.В. Моисеева<sup>1,2</sup>, А.А. Копалкин<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> *Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
119991, ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38*

<sup>2</sup> *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский просп., д. 31*

<sup>3</sup> *Национальный исследовательский университет «МЭИ»,  
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная д. 14*

тел.: +7 (499) 135-03-01, эл. почта: [shukshinve@lst.gpi.ru](mailto:shukshinve@lst.gpi.ru), [vladimirlukanin@yandex.ru](mailto:vladimirlukanin@yandex.ru)

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света при высоких температурах изучены структура и некоторые закономерности полимеризации молибден-кислородных фрагментов в расплавах молибдатов лития и калия с различным соотношением оксидов щелочных металлов и оксида молибдена. Проведено сравнение со структурными фрагментами чистого оксида молибдена.

Выбор объекта исследования был продиктован практической задачей исследования структурных фрагментов, существующих в технологическом расплаве, используемом для выращивания монокристаллов трибората лития  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO).

В результате исследований выявлены характеристические частоты молибден-кислородных фрагментов, существование которых потенциально допустимо в условиях, идентичных условиям выращивания монокристаллов LBO.

## Применения комбинационного рассеяния для тестирования 2D материалов на основе графена

Е.А. Якимчук, Н.А. Небогатикова, В.А. Володин, И.В. Антонова  
*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН*

2D слоистые материалы, такие как графен, черный фосфор, дихалькогениды переходных металлов, широко используются в качестве функциональных слоёв на твердых и гибких подложках, из-за их механических, электрических и оптических свойствах.

Известен простой метод получения новых материалов – функционализация графена. Так, например, был открыт простой и эффективный способ создания фторографена (FG) – графена функционализированного фтором, имеющий запрещённую зону около 3,2 эВ, в зависимости от степени функционализации. Данный материал может использоваться в качестве диэлектрического слоя для структур на основе графена, более того, из-за схожей природы материалов, ожидается уменьшение проблем, связанных с совместимостью слоёв.

Другой материал – графен функционализированный N-метилпирролидоном (G-NMP). Данный материал был недавно исследован и его предварительные исследования показали следующее – термическая стабильность материала до 250 °С, фотолюминесценция в видимом диапазоне, токи утечки меньше чем у фторографена, и, самое главное, при восстановлении данного материала до графена, получается структура графен/G-NMP с подвижностью у графена сопоставимой с результатами полученные на h-BN.

Комбинационное рассеяние света (КРС) – бесконтактный неразрушающий способ анализа структуры вещества, позволяет исследовать как особенности химического состава материала, так и его качество. Например, КРС активно используется для анализа качества графена, полученного разными способами, как сверху-вниз, так и снизу-вверх.

Особый интерес представляет гигантское комбинационное рассеяние света (ГКРС), поскольку оно позволяет исследовать новые материалы, полученные функционализацией графена, что не всегда возможно сделать с помощью обычного КРС, из-за отсутствия полезного сигнала.

# Комбинационное рассеяние света и фазовые переходы в пленках $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

А.С. Анохин<sup>1</sup>, А.В. Павленко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, 344006, ул. Чехова, 41  
тел: +7 (960) 464-6971, эл. почта: [anokhin.andrey@gmail.com](mailto:anokhin.andrey@gmail.com)

Твердые растворы на основе ниобатов бария стронция ( $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ ), обладающих уникальным набором свойств, в настоящее время достаточно интенсивно исследуются, что обусловлено широкими перспективами их использования в микроэлектронике и МЭМС. Настоящая работа посвящена исследованию комбинационного рассеяния света и фазовых переходов в пленках  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN-50), выращенных методом ВЧ-катодного распыления на подложке Pt(111)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) (сапфир: с-срез). Рентгеноструктурные исследования показали, что пленки SBN-50 являются *c*-ориентированными, параметры элементарной ячейки в тетрагональном приближении составили  $c = 3.949(1)$  Å и  $a = 12.38(1)$  Å.

Поляризованные спектры КРС были получены в диапазоне температур 300-700 К. На рис. 1 приведено разложение спектра на отдельные контуры при температуре 300 К.

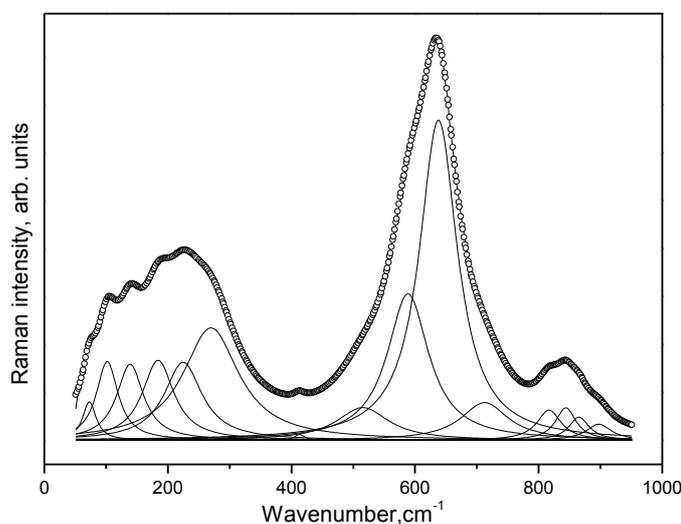


Рис. 1. Спектр КРС пленки  $\text{SBN}/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $T = 300$  К.

Как и в случае кристаллов SBN-х [1–3], линии в спектрах достаточно широки, а их количество значительно меньше теоретически предсказанных мод. Это связано с тем, что структура SBN принадлежит к типу незаполненных вольфрамовых бронз и характеризуется статистическим разупорядочением катионов Sr и Ba по двум структурным позициям [4]. В спектре пленки SBN-50 доминирует полоса на частоте  $630\text{ cm}^{-1}$ , которая имеет сложную структуру и может быть разделена на два оптических фонона  $A_1$  симметрии [3], которые относятся к внутренним колебаниям  $\text{NbO}_6$  октаэдров в кристаллической структуре SBN [1]. Данные колебания особенно чувствительны к структурным изменениям при фазовых переходах в кристаллах SBN [1,2]. Анализ температурной зависимости частот и полуширин  $A_1$  фононов показал изменение характера зависимостей при температуре 440-460 К, что указывает на размытый сегнетоэлектрический фазовый переход, который достаточно ярко проявился и при исследовании температурно-частотных зависимостей относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь.

Работа выполнена в рамках государственного задания ЮНЦ РАН (№ госрегистрации 01201354247)

## Литература

- [1] K. Samanta et al. // *Vib. Spectrosc.* 2012. V. 62. P. 273–278.
- [2] A. Speghini et al. // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2006. V. 39. P. 4930–4934.
- [3] E. Vuxaderas // *Phase Transitions.* 2013. V. 86. P. 217–229.
- [4] Т.С. Черная и др. // *ФТТ.* 2000. Т. 42, вып. 9. С. 1668–1672.

## Исследование спектров комбинационного рассеяния углеродных нанотрубок синтезированных методом химического осаждения их газовой фазы

Н.В. Минаев<sup>1</sup>, М.С. Молоденский<sup>2</sup>, Е.В. Зенова<sup>2</sup>, А.М. Тагаченков<sup>2</sup>, М.А. Тархов<sup>2</sup>, Ю.В. Ануфриев<sup>2</sup>,  
А.В. Терентьев<sup>2</sup>, С.А. Минаева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ИФТ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Троицк, Москва, 108840, Пионерская, 2

<sup>2</sup> Институт нанотехнологий и микроэлектроники РАН, Москва,

19991, ул. Нагатинская д. 16а, корп. 11

эл. почта: [minaevn@gmail.com](mailto:minaevn@gmail.com)

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) проведено исследование массива углеродных нанотрубок, синтезированных методом химического осаждения из газовой фазы.

### Введение

На сегодняшний день углеродные нанотрубки и структуры на их основе находят широкое применение в различных областях науки [1]. С развитием технологии синтеза углеродных нанотрубок требуется экспресс метод оценки их качества. Одним из применяемых для этого методов является метод спектроскопии КР, который позволяет быстро, без сложной подготовки и разрушения образцов произвести анализ полученных углеродных нанотрубок.

### Материалы и методы

Синтез углеродных нанотрубок проводился в установке Oxford Instruments Nanofab при температуре 680 °С методом химического осаждения из газовой фазы. В качестве катализатора был использован никель, нанесенный методом магнетронного осаждения на кремниевую подложку. В качестве газа-носителя углерода использовался ацетилен. В работе использовался спектрометр КР Nicolet Almega XR с длиной волны излучения возбуждающего лазера 532 нм. Спектры КР снимались в диапазоне 300-3200 см<sup>-1</sup>.

### Результаты

Полученные спектры КР углеродных нанотрубок на кремниевой подложке имеют три характерные полосы: G-полоса, связанная с оптическими колебаниями двух смежных атомов углерода в решетке углеродных нанотрубок, радиальная дыхательная мода (RBM), характерная только для нанотрубок и связанная с симметричными колебаниями атомов углерода в радиальной направлении, и D-полоса, указывающая на присутствие дефектов в нанотрубках [2]. Показано, что при различном времени синтеза меняется соотношение D и G полос, таким образом можно судить о наличии дефектов в углеродных нанотрубках. Частота колебаний моды RBM обратно пропорционально диаметру нанотрубки [2]. Существенного изменения в частоте для RBM в исследуемых образцах не наблюдается, что говорит об однородном распределении углеродных нанотрубок по диаметру.

Работа выполнена при поддержке ФАНО (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26) в части «проведения исследований микро- и наноструктур методом спектроскопии комбинационного рассеяния» и в рамках программы ФНИ государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению 40 "Элементная база микроэлектроники, наноэлектроники и квантовых компьютеров, материалы для микро- и наноэлектроники, нано- и микросистемная техника, твердотельная электроника".

### Литература

- [1] De Volder, M. F. L.; Tawfick, S. H.; Baughman, R. H.; Hart, A. J. (2013). "Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications". *Science*. 339 (6119): 535–539.
- [2] Mo, Y.L.; Roberts, R.H. Carbon Nanofiber Concrete for Damage Detection of Infrastructure, *Advances in Nanofibers*, Dr. Russel Maguire (Ed.), InTech.

## Структура вибронной полосы в спектре возбуждения люминесценции одиночной молекулы металло-порфирина при криогенных температурах

А.О. Савостьянов<sup>1</sup>, И.Ю. Еремчев<sup>1,2</sup>, А.А. Горшелев<sup>1</sup>, С.В. Орлов<sup>1</sup>, **А.В. Наумов**<sup>1,3</sup>, А.С. Старухин<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

<sup>3</sup>Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

<sup>4</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

E-mail: [a\\_v\\_naumov@mail.ru](mailto:a_v_naumov@mail.ru) Web-page: [www.single-molecule.ru](http://www.single-molecule.ru)

Спектромикроскопия одиночных молекул (СОМ), внедренных в твердые среды, является мощным инструментом для изучения динамики возбужденного состояния примесных люминофоров, межмолекулярных взаимодействий, а также для исследования на микроскопическом уровне внутренней динамики самих твердотельных сред - матриц.

К одному из самых информативных подходов в технике СОМ можно отнести повторяющееся детектирование спектров возбуждения люминесценции одиночных молекул (ОМ) с использованием широкопольного эпи-люминесцентного микроскопа. Данный метод особенно эффективен при криогенных температурах, когда в спектрах возбуждения люминесценции возможно наблюдение узких спектральных линий, т.н. бесфононных линий (БФЛ), соответствующих энергетическим переходам между электронными уровнями. Детектирование и анализ флуоресцентных изображений ОМ позволяет восстановить их пространственные координаты с нанометровой точностью. Повторяющиеся детектирование спектров, в свою очередь, представляет информацию о неоднородном и однородном уширении спектров, а также процессе спектральной диффузии (стохастических спектральных прыжках и дрейфах БФЛ). Анализ спектральных траекторий, в т.ч. в зависимости от температуры позволяет связать наблюдаемую динамику с взаимодействием электронного перехода примесной молекулы с туннелирующими двухуровневыми системами (ДУС) среды, а так же электрон-фононным (ЭФ) взаимодействием (см, напр.[1] и ссылки там). Последнее также приводит к появлению в спектре широкого фотонного крыла (ФК). [2] Соотношение между интегральной интенсивностью БФЛ и полной интенсивностью вибронной полосы (т.н. фактор Дебая-Валлера) выражается как:

$$\alpha_{DW}(T) = \frac{I_{ZPL}}{I_{ZPL} + I_{PSB}} = \exp\left(-\int_0^{\infty} g(\nu) \left[\frac{2}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} + 1\right] d\nu\right)$$

где  $g(\nu)$  – плотность фононных состояний.

В данной работе были зарегистрированы флуоресцентные изображения и спектральные траектории (повторяющиеся спектры возбуждения люминесценции) для одиночных молекул Mg тетра-азапорфирина (Mg-ТАР), внедренных в тонкую полиизобутиленовую (ПИБ) пленку при криогенной температуре (6К). Детектирование производилось в широком спектральном диапазоне (до 4000 ГГц или  $\sim 135 \text{ см}^{-1}$ ). Зарегистрирована спектральная диффузия в аномально широком (вплоть до 950 ГГц или  $\sim 32 \text{ см}^{-1}$ ) диапазоне. В спектре ОМ Mg-ТАР, для которой были обнаружены максимальные спектральные прыжки, помимо БФЛ наблюдается так же ярко выраженный широкий пик (сдвинутый относительно БФЛ на  $\sim 15 \text{ см}^{-1}$ ), который может быть интерпретирован как ФК. Его анализ позволил прояснить природу квазилокализованных низкочастотных колебательных мод, дающих вклад в бозонный пик – аномальное возрастание спектральной плотности фононных состояний, характерное для неупорядоченных твердых сред.

Измерения проводились в рамках государственного задания ФГБУН Институт спектроскопии РАН. Часть работы (А.А.С) выполнена при поддержке программы «Horizon-2020».

### Литература

- [1] Наумов А.В. Успехи Физических Наук, 183, 633, 2013.
- [2] Осадько И.С. Квантовая динамика молекул, взаимодействующих с фотонами, фононами и туннельными системами. - М. Физматлит, (2017).
- [3] Савостьянов А.О. и др. Письма в ЖЭТФ, 107, 426, 2018.

## Авторский указатель

Amin I.	32	Stuchliková T.H.	46
Bairamov B.H.	64	Tada T.	71,109
Bayer M.	59, 64	Taylor A.	46
Bayramov F.B.	64	Tenne D.A.	48
Bing Ma	101	Toporov V.V.	64
Bolotov L.	71	Uchida N.	71, 109
Bortchagovsky E.	102	Yakovlev D.R.	64
Braukmann D.	64	Zahn D.R.T.	32, 34, 55, 102, 111, 141
Chehimi M.M.	101	Zhang T.	32
Debus J.	64		
Dedelaite L.	141		
Geshev P.	71	<b>А</b>	
Holmi J.	64	Абалмасов В.А.	103
Holze R.	63	Абу Сал Б.	63
Ilchuk A.	111	Аверин А.А.	100
Jersch J.	35	Агарков Д.А.	95
Jordan R.	32	Агафонов Л.Ю.	56
Katylar Ram S.	39	Адам П.М.	124
Kodera P.	38	Адицев С.В.	92
Kolchuzhin V.	55	Азаров И.А.	110
Kuprianov I.N.	64	Алиев А.Р.	40, 52, 75, 79
Lin S.-K.	85	Алиев З.А.	40, 75
Lipovka A.	101	Алифирова Т.А.	76
Lipsanen H.	64	Алямани А.	19
Madeira T.I.	102	Амиров А.М.	52, 83
Milekhin A.	55	Амстиславский С.Я.	90, 94
Mortet V.	46	Аникин К.В.	104
Mukherjee A.	55, 102,141	Анохин А.С.	144
Murastov G.	101	Антонов А.В.	45, 131
Nasara R.N.	85	Антонов Е.Н.	47
Pal'anov Yu.N.	64	Антонова И.В.	143
Parmar D.	32	Ануфриев Ю.В.	145
Pineda D.D.	141	Арзуманян Г.М.	25
Poborchii V.	71	Аскирка В.Ф.	54
Popov V.P.	64	Астанкова К.Н.	110
Postnikov P.	101	Атаев М.Б.	52, 83
Rahaman M.	34	Афанасьев К.Н.	25
Ramanavicius A.	141	Ахмедов И.Р.	40, 75
Reddy A.	102	Ахмедов М.	132
Remes Z.	7		
Rodriguez R.D.	32, 55, 101, 102, 111, 141	<b>Б</b>	
Rodyakina E.	55	Бадьин И.Д.	85
Shah H.	102	Баранов Е.А.	105
Sheremet E.	32, 55, 101 , 102, 111, 141	Бардухинов Л.Д.	106
Shklyayev A.	71	Барило С.Н.	51
Simko F.	38	Барташевич Е.В.	82
Sokolov A.P.	31	Бессонов В.Д.	137
Stuchlik J.	46	Битвин С.Н.	100
		Бойко Е.В.	113

Бокизода Д.А.	68	Горайнов С.В.	38, 77, 103, 107, 121, 123, 133
Большаков О.И.	82		
Боргардт Н.И.	72		
Бородин У.О.	107	Григоренко А.М.	30
Бояршинов Б.Ф.	97	Гришина С.Н.	38
Бредихин С.И.	95	Гришина Я.В.	26
Будашов И.А.	25	Громов А.А.	116
Букунов К.А.	66	Гудим И.А.	84
Булгаков А.В.	105	Гузатов Д.В.	23
Бунтов Е.А.	68		
Буриков С.А.	44, 86, 108, 130	<b>Д</b>	
		Давыдов В.Ю.	51
Бурмистров И.Н.	95	Данилов Е.А.	67, 98
Бухарин М.А.	114	Данилова О.В.	106
		Денисова А.С.	27
<b>В</b>		Дергачёв М.П.	63
Ваньков А.Б.	60	Дзюба С.А.	91
Вервальд А.М.	44	Догонадзе М.З.	87
Верещагин К.А.	25	Доленко С.А.	86, 108, 130
Витлина Р.З.	21	Доленко Т.А.	44, 86, 108, 130
Водчиц А.И.	18		
Волков Р.Л.	72	Дорошкевич Н.В.	25
Володин В.А.	45, 46, 73, 110, 116, 131, 143	Драчев В.П.	24
		Дронов А.А.	72
Воронов В.Н.	80	Дуда Т.А.	34, 104
Втюрин А.Н.	16, 77, 80, 84	Дулин В.М.	96
<b>Г</b>		<b>Е</b>	
Гаврилин И.М.	72	Евчик А.В.	63
Гаврилов С.А.	72	Елисеева Г.М.	95
Гайслер В.А.	58	Еремин Т.В.	65
Гамбарян М.П.	110	Еремина В.А.	65
Гапоненко С.В.	23, 119, 124, 138	Еремчев И.Ю.	53, 146
		Ерюков Н.А.	28
Гафуров М.М.	40, 52, 75, 83, 132	Ефиторов А.О.	108, 130
Гвоздев А.А.	30	<b>З</b>	
Герасимова Ю.В.	79	Заботнов С.В.	74, 112
Гешев П.И.	33, 109	Зайцева И.В.	37, 49
Гижевский Б.А.	61	Зайцева Ю.В.	93
Гладков Л.Л.	119	Замчий А.О.	105
Глазов М.М.	59	Зарипов А.Р.	128
Головань Л.А.	112	Зацепин А.Ф.	43, 68
Горелик В.С.	15, 18	Зеленовский П.С.	56, 76
Горохов Е.Б.	110	Зенова Е.В.	145
Горшелев А.А.	53, 146	Зотеев А.В.	74
Горшков В.С.	85	Зюбин А.Ю.	87

<b>И</b>		<b>Л</b>	
Ивлева Л.И.	37	Лаврик Н.Л.	118
Ивченко Е.Л.	59	Лаврова А.И.	87
Исаев И.В.	130	Лагарьков А.Н.	25
Исмагилов З.Р.	62, 70, 78, 125, 126	Лапин И.Н.	115
<b>К</b>		Лапташ Н.М.	79
Казанский А.Г.	74	Лаптинская Т.В.	44
Кайсин Б.Д.	60	Лаптински К.А.	130
Какагасанов М.Г.	40, 75, 83, 132	Латышев А.В.	34, 110, 120
Каминская Т.П.	112	Леонидов И.И.	50
Касьянова А.В.	68	Леонов Д.В.	91
Качан С.М.	122	Литасов К.Д.	133
Кашаев Ф.В.	112	Лихачева А.Ю.	77, 133
Кашкаров П.К.	72	Луканин В.И.	29, 142
Каштанов С.А.	100	Лушников С.Г.	39
Козлов А.П.	126	Лыков П.А.	37
Козлов Д.Н.	25	Любочко Н.А.	51
Колчин А.В.	112	<b>М</b>	
Копалкин А.А.	29, 142	Магарилл Л.И.	21
Копачевский В.Д.	30	Макаров А.А.	81
Коркишко Ю.Н.	114	Малиновский А.Л.	81
Корсаков А.В.	76	Малиновский В.К.	37
Косинова М.Л.	99	Мальшева В.Ю.	70, 78
Костогруд И.А.	113	Маматкулов К.З.	25
Кострицкий С.М.	114	Маническа О.А.	87
Кошкина А.А.	85, 127	Маркевич В.Ю.	19
Кравченко А.В.	115	Марков Ю.Ф.	117
Крайский А.В.	57	Маркович Д.М.	96
Кручинин В.Н.	116	Маскевич С.А.	54
Кручинина М.В.	116	Маслюков А.	41
Крылов А.С.	77, 79, 80, 82, 84, 117	Матросов И.И.	69
Крылова С.Н.	80, 84	Махмутов А.Р.	85
Кубатаев З.Ю.	52, 83	Мацукович А.С.	119, 138
Кубиси М.	43	Мельник Н.Н.	42, 57
Кудряков А.В.	30	Милёхин А.Г.	28, 34, 104, 120
Кузнецов Д.К.	127	Милёхин И.А.	120
Кузнецов С.А.	120	Минаев Н.В.	145
Кузнецова Ю.А.	43	Минаева С.А.	47, 145
Кукушкин В.И.	26	Моисеева Л.В.	29, 142
Кукушкин И.В.	26, 60	Моисеенко В.Н.	63
Кулакович О.С.	23, 138	Мойзес П.	122
Куприянов И.Н.	45	Мокроусова В.И.	90
Курочкин И.Н.	25	Молоденский М.С.	145
		Мороз Т.Н.	121
		Мошкина Е.М.	84
		Муравицкая А.О.	124
		Мусяиченко К.А.	76

<b>Н</b>		<b>Р</b>	
Наумов А.В.	53, 146	Рабаданов К.Ш.	52, 83, 132
Находнова А.В.	67, 98	Ращенко С.В.	76, 133
Небогатикова Н.А.	143	Рогинский Е.М.	20, 38, 79, 117
Нечаева Н.Л.	25	Родякина Е.Е.	34, 120
Никитин А.П.	62, 70, 78, 125, 126	Романенко А.В.	133
Никифоров А.Е.	129, 139	Романов И.А.	74
<b>О</b>		Рыбин М.Г.	65
Образцов П.А.	65	Рыжиков И.А.	25
Образцова Е.Д.	65	Рюшин В.С.	140
Одинцова О.В.	27, 135	Рябин А.А.	85
Окотруб К.А.	90, 94	Рябов Е.А.	81
Орешонков А.С.	38, 79, 80	<b>С</b>	
Орлов С.В.	146	Сажина Е.А.	94
Орлов С.Н.	25	Самусев И.Г.	87
Орлович В.А.	18, 19	Сарманова О.С.	130
<b>П</b>		Савостьянов А.О.	146
Павленко А.В.	144	Севостьянов О.Г.	114
Павликов А.В.	72	Семенова О.И.	99
Палатников М.Н.	36, 134	Сердцев А.В.	50, 139
Пальянов Ю.Н.	45	Сидоров Н.В.	36, 134
Памятных Л.А.	56	Скрябин Н.Н.	114
Панарин А.Ю.	122	Слаутин Б.Н.	85, 127
Панькин Д.В.	20	Смирнов А.Н.	27, 51, 135
Парулин Р.	43	Смирнов В.В.	25
Пелегов Д.В.	85, 127	Смирнов М.Б.	20
Пельтек С.Е.	116	Смирнова Т.А.	39
Петров В.П.	129	Смовж Д.В.	113
Петров Д.В.	69, 128	Соболь А.А.	29, 142
Писарев Р.В.	51	Соловьев В.В.	26
Пластинин И.В.	86, 130	Соловьева Е.В.	27, 135
Поборчий В.	109	Софронеев С.В.	106
Подъячева О.Ю.	70	Старинский С.В.	105
Поливанов Ю.Н.	25	Старухин А.С.	146
Понкратов К.В.	22	Стрекаль Н.Д.	54
Пономарева Д.В.	67, 98	Сулейманов С.И.	83
Пономарчук В.А.	121	Суровцев Н.В.	37, 89, 90, 91, 92, 94, 103
Поносов Ю.С.	61	<b>Т</b>	
Попов В.И.	123	Тагаченков А.М.	145
Попов В.К.	47	Тартаковский И.И.	95
Попов В.П.	45, 73, 131	Тархов М.А.	145
Потемкин Ф.В.	74	Телегин А.В.	61, 137
Просников М.А.	51	Теплов В.С.	137
Прудникова Я.И.	116	Теплякова Н.А.	134
Пряхина В.И.	127	Терентьев А.В.	145
Пугачев А.М.	37		

Терехов С.Н.	122	Чернышев В.А.	50, 129, 139, 140
Тимошенко И.В.	68	Чеченин Н.Г.	66
Тимощук Е.И.	67, 98	Чиркова И.М.	114
Титов Р.А.	134	Чулков Р.В.	19
Тонких А.А.	65		
Троцюк Л.Л.	138	<b>Ш</b>	
Тысченко И.Е.	73, 131	Шабанов Н.С.	132
<b>У</b>		Шабуня-Клячковская Е.В.	23, 138
Угапьева С.С.	123	Шамирзаев Т.С.	59
<b>Ф</b>		Шараборин Д.К.	96
Фабелинский В.И.	25	Шашков С.Н.	30
Федоров В.А.	114	Шикина Н.В.	62, 125
Федоров С.Ю.	97	Шишкин К.И.	127
Федосеев А.И.	39	Шувалов Г.В.	116
Федотов П.В.	65	Шукшин В.Е.	29, 142
Форш П.А.	72	Шулейко Д.В.	74, 112
<b>Х</b>		Шундалов М.Б.	119
Харинцев С.С.	17	Шур В.Я.	76, 85, 127
Харитонов А.В.	17	<b>Щ</b>	
Хмель С.Я.	105	Щапова Ю.В.	68
Холкин А.Л.	85	Щепетова О.В.	76
<b>Ц</b>		Щербаков И.А.	25
Цан Д.Р.Т.	104	<b>Ю</b>	
Цветков В.Э.	126	Юшина И.Д.	82
Цыбров Ф.М.	95	<b>Я</b>	
<b>Ч</b>		Якимчук Е.А.	143
Чаплик А.В.	21	Яковлев Д.Р.	59
Черкасова О.П.	28	Яничев А.А.	134

## Список участников

### **Brites Jeremy**

Horiba France SAS  
Palaiseau, 91120, France

### **Ma Bing**

Томский политехнический университет  
пр. Ленина, 30,  
г. Томск, 634050  
(999) 619-0826  
[562918740@qq.com](mailto:562918740@qq.com)

### **Norman Eugene**

Horiba France SAS  
Palaiseau, 91120, France

### **Rodriguez Raul David**

Томский политехнический университет  
пр. Ленина, 30,  
г. Томск, 634050  
(923) 432-2327  
[raulmet@gmail.com](mailto:raulmet@gmail.com)

### **Абалмасов Вениамин Александрович**

Институт автоматки и электрометрии СО РАН  
пр-т Коптюга, 1,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 330-9048  
[abalmassov@iae.nsk.su](mailto:abalmassov@iae.nsk.su)

### **Аверин Алексей Александрович**

Институт физической химии и электрохимии  
РАН им. А.Н.Фрумкина  
Ленинский проспект, 31, корп. 4,  
Москва, 119071  
(495) 955-4478  
[alx.av@yandex.ru](mailto:alx.av@yandex.ru)

### **Агарков Дмитрий Александрович**

Институт физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН)  
ул. Академика Осипяна д.2,  
г. Черноголовка, Московская обл., 142432  
(916) 758-4930  
[agarkov@issp.ac.ru](mailto:agarkov@issp.ac.ru)

### **Агафонов Лев Юрьевич**

Уральский федеральный университет  
ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002  
(912) 278-5099  
[Lev.Agafonov@urfu.ru](mailto:Lev.Agafonov@urfu.ru)

### **Адищев Сергей Владимирович**

Институт автоматки и электрометрии СО РАН  
пр-т Коптюга, 1,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 330-7978  
[adish2@ngs.ru](mailto:adish2@ngs.ru)

### **Алиев Амиль Ризванович**

Институт физики им. Х.И. Амирханова  
Дагестанского научного центра РАН  
ул. Ярагского, 94,  
г. Махачкала, Республика Дагестан, 367015  
(928) 530-5562  
[amilraliev@mail.ru](mailto:amilraliev@mail.ru)

### **Аникин Кирилл Витальевич**

Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева, 13,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 314-8522  
[kirill\\_anikin@list.ru](mailto:kirill_anikin@list.ru)

### **Анохин Андрей Сергеевич**

Южный научный центр РАН  
пр. Чехова, 41,  
г. Ростов-на-Дону, 344006  
(960) 464-6971  
[anokhin.andrey@gmail.com](mailto:anokhin.andrey@gmail.com)

### **Аржанникова София Андреевна**

Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева, 13,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 333-2488  
[science@isp.nsc.ru](mailto:science@isp.nsc.ru)

### **Арзуманян Григорий Макичевич**

Объединенный институт ядерных исследований  
(ОИЯИ)  
ул. Жолио-Кюри, 6,  
г. Дубна, Московская обл., 141980  
(496) 216-5069  
[arzman@jinr.ru](mailto:arzman@jinr.ru)

### **Аскирка Валентин Федорович**

Гродненский госуниверситет им. Янки Купалы  
ул. Ожешко, 22,  
г. Гродно, 230023, Республика Беларусь  
(529) 628-6159  
[vaskirka@grsu.by](mailto:vaskirka@grsu.by)

**Байрамов Бахыш Халил-Оглы**

Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе  
Политехническая ул., 26,  
Санкт-Петербург, 194021  
(812) 292-7140  
[Bairamov@mail.ioffe.ru](mailto:Bairamov@mail.ioffe.ru)

**Баранов Евгений Александрович**

Институт теплофизики  
им. С.С. Кутателадзе СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева 1,  
г. Новосибирск, 630090  
(961) 871-7180  
[itpbaranov@gmail.com](mailto:itpbaranov@gmail.com)

**Бардухинов Леонид Даниилович**

НИГП АК "АЛРОСА" (ПАО)  
г. Мирный, 678174  
(962) 730-5504  
[Bardukhinovld@alrosa.ru](mailto:Bardukhinovld@alrosa.ru)

**Бетеров Илья Игоревич**

Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева, 13,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 333-2408  
[beterov@isp.nsc.ru](mailto:beterov@isp.nsc.ru)

**Бородина Ульяна Олеговна**

Институт геологии и минералогии  
им. В.С.Соболева  
пр-т Академика Коптюга, 3,  
г. Новосибирск, 630090  
(913) 204-0912  
[uli-aniya@mail.ru](mailto:uli-aniya@mail.ru)

**Букунов Кирилл Александрович**

Институт ядерной физики имени  
Д.В.Скобельцына (НИИЯФ МГУ)  
Ленинские горы, дом 1, строение 2,  
Москва, ГСП-1, 119234  
(925) 025-3906  
[bukunov.kirill@physics.msu.ru](mailto:bukunov.kirill@physics.msu.ru)

**Бунтов Евгений Александрович**

Уральский федеральный университет,  
Физико-технологический институт  
ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002  
(908) 631-2122  
[e.a.buntov@urfu.ru](mailto:e.a.buntov@urfu.ru)

**Буриков Сергей Алексеевич**

Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова, Физический факультет  
Ленинские горы, д. 1, стр. 2,  
Москва, ГСП-1, 119991  
(495) 939-1104  
[sergey.burikov@gmail.com](mailto:sergey.burikov@gmail.com)

**Вахтель Алексей Викторович**

АО "Найтек Инструментс"  
ул. Вятская, 70,  
Москва, 127015  
(495) 661-0681  
[avakhtel@nytek.ru](mailto:avakhtel@nytek.ru)

**Виноградов Евгений Андреевич**

Институт спектроскопии РАН (ИСАН)  
ул. Физическая, 5,  
г. Троицк, Москва, 108840  
(495) 851-0579  
[evinogr@isan.troitsk.ru](mailto:evinogr@isan.troitsk.ru)

**Витлина Ритта Зиновьевна**

Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева, 13,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 333-3264  
[ritta@isp.nsc.ru](mailto:ritta@isp.nsc.ru)

**Володин Владимир Алексеевич**

Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева, 13,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 333-2470  
[volodin@isp.nsc.ru](mailto:volodin@isp.nsc.ru)

**Втюрин Александр Николаевич**

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН  
ул. Академгородок, 50, стр. 38,  
г. Красноярск, Красноярский край, 660036  
(908) 200-4440  
[vtyurin@iph.krasn.ru](mailto:vtyurin@iph.krasn.ru)

**Гайслер Владимир Анатольевич**

Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева, 13,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 330-6945  
[haisler@isp.nsc.ru](mailto:haisler@isp.nsc.ru)

**Герасимова Юлия Валентиновна**  
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН  
ул. Академгородок, 50, стр. 38,  
г. Красноярск, Красноярский край, 660036  
(923) 273-1745  
[jul@iph.krasn.ru](mailto:jul@iph.krasn.ru)

**Гешев Павел Иванович**  
Институт теплофизики  
им. С.С. Кутателадзе СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева 1,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 333-0986  
[Geshev@itp.nsc.ru](mailto:Geshev@itp.nsc.ru)

**Горелик Владимир Семенович**  
Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН  
Ленинский проспект, д.53, ГСП-1  
Москва, 119991  
(499) 132-6905  
[gorelik@sci.lebedev.ru](mailto:gorelik@sci.lebedev.ru)

**Горохов Евгений Борисович**  
Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева, 13,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 333-2470  
[gorokhov@isp.nsc.ru](mailto:gorokhov@isp.nsc.ru)

**Горайнов Сергей Владимирович**  
Институт геологии и минералогии  
им. В.С.Соболева  
пр-т Академика Коптюга, 3,  
г. Новосибирск, 630090  
(923) 189-6253  
[svg@igm.nsc.ru](mailto:svg@igm.nsc.ru)

**Гришина Яна Викторовна**  
Институт физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН)  
ул. Академика Осипьяна д.2,  
г. Черноголовка, Московская обл., 142432  
(916) 541-5701  
[grishina@issp.ac.ru](mailto:grishina@issp.ac.ru)

**Двуреченский Анатолий Васильевич**  
Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева, 13,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 333-2466  
[dvurech@isp.nsc.ru](mailto:dvurech@isp.nsc.ru)

**Дергачёв Михаил Петрович**  
Днепропетровский национальный университет имени  
Олеся Гончара  
пр. Гагарина, 72,  
г. Днепр, 49010, Украина  
(063) 368-5318  
[derhachov\\_mp@dnu.dp.ua](mailto:derhachov_mp@dnu.dp.ua)

**Ерш Иван Генрихович**  
Institut für Angewandte Physik  
Westfälische Wilhelms-Universität Münster  
Corrensstr. 2/4, DE 48149 Münster  
[iersch@uni-muenster.de](mailto:iersch@uni-muenster.de)

**Ерюков Николай Александрович**  
Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева, 13,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 316-6054  
[veryukov@isp.nsc.ru](mailto:veryukov@isp.nsc.ru)

**Зайцева Ирина Валерьевна**  
Институт автоматики и электрометрии СО РАН  
пр-т Коптюга, 1,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 330-7978  
[ZaytsevaI@iae.sbras.ru](mailto:ZaytsevaI@iae.sbras.ru)

**Зайцева Юлия Вячеславовна**  
Институт автоматики и электрометрии СО РАН  
пр-т Коптюга, 1,  
г. Новосибирск, 630090  
(963) 782-8832  
[julmari3@mail.ru](mailto:julmari3@mail.ru)

**Зюбин Андрей Юрьевич**  
НОЦ "Фундаментальная и прикладная фотоника.  
Нанофотоника",  
Балтийский федеральный университет  
имени Иммануила Канта  
ул. Невского, 14,  
г. Калининград, 236041  
(906) 212-7492  
[azubin@mail.ru](mailto:azubin@mail.ru)

**Ильчук Анна Владимировна**  
Томский политехнический университет  
пр. Ленина, 30, г. Томск, 634050  
(952) 754-9373  
[belegestel97@mail.ru](mailto:belegestel97@mail.ru)

**Кайсин Борис Дмитриевич**  
Институт физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН)  
ул. Академика Осипьяна д.2,  
г. Черноголовка, Московская обл., 142432  
(968) 659-1583  
[kaysin@issp.ac.ru](mailto:kaysin@issp.ac.ru)

**Каламейцев Александр Владимирович**  
Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева, 13,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 333-2322  
[kalam@isp.nsc.ru](mailto:kalam@isp.nsc.ru)

**Кашаев Федор Владимирович**  
Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова, Физический факультет  
Ленинские горы, д. 1, стр. 2,  
Москва, ГСП-1, 119991  
(905) 558-9920  
[kashaev.fedor@gmail.com](mailto:kashaev.fedor@gmail.com)

**Колесов Борис Алексеевич**  
Институт неорганической химии  
им. А.В. Николаева СО РАН  
пр-т Ак. Лаврентьева, 3,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 330-8957  
[kolesov@niic.nsc.ru](mailto:kolesov@niic.nsc.ru)

**Корсаков Андрей Викторович**  
Институт геологии и минералогии  
им. В.С.Соболева  
пр-т Академика Коптюга, 3,  
г. Новосибирск, 630090  
(913) 485-6180  
[korsakov@igm.nsc.ru](mailto:korsakov@igm.nsc.ru)

**Костогруд Илья Алексеевич**  
Институт теплофизики  
им. С.С. Кутателадзе СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева 1,  
г. Новосибирск, 630090  
(961) 216-3926  
[ikostogrud@gmail.com](mailto:ikostogrud@gmail.com)

**Крайский Александр Владиславович**  
Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН  
Ленинский проспект, д.53, ГСП-1  
Москва, 119991  
(499) 132-6821  
[kraiski@sci.lebedev.ru](mailto:kraiski@sci.lebedev.ru)

**Красильник Захарий Фишелевич**  
Институт физики микроструктур РАН  
ГСП-105, Нижний Новгород, 603950  
(831) 417-9473  
[zfk@ipmras.ru](mailto:zfk@ipmras.ru)

**Кручинина Маргарита Витальевна**  
Институт терапии и профилактической  
медицины - филиал ИЦиГ СО РАН  
ул. Б. Богаткова, 175/1, г. Новосибирск, 630089  
(383) 330-9485  
[kruchmargo@yandex.ru](mailto:kruchmargo@yandex.ru)

**Крылов Александр Сергеевич**  
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН  
ул. Академгородок, 50, стр. 38,  
г. Красноярск, Красноярский край, 660036  
(391) 249-4510  
[shusy@iph.krasn.ru](mailto:shusy@iph.krasn.ru)

**Крылова Светлана Николаевна**  
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН  
ул. Академгородок, 50, стр. 38,  
г. Красноярск, Красноярский край, 660036  
(913) 594-0765  
[slanky@iph.krasn.ru](mailto:slanky@iph.krasn.ru)

**Кубатаев Заур Юсупович**  
Дагестанский научный центр РАН,  
Аналитический центр коллективного  
пользования  
ул. М. Гаджиева, 45,  
г. Махачкала, Республика Дагестан, 367025  
(928) 502-1034  
[kzu-05@ya.ru](mailto:kzu-05@ya.ru)

**Кузнецова Юлия Алексеевна**  
Уральский федеральный университет,  
Физико-технологический институт  
ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002  
(952) 137-5181  
[iu.a.kuznetsova@urfu.ru](mailto:iu.a.kuznetsova@urfu.ru)

**Кукушкин Игорь Владимирович**  
Институт физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН)  
ул. Академика Осипьяна д.2,  
г. Черноголовка, Московская обл., 142432  
[kukush@issp.ac.ru](mailto:kukush@issp.ac.ru)

**Кулакович Ольга Сергеевна**

Институт физики им. Б.И. Степанова НАН  
Беларуси  
пр-т Независимости, 68-2,  
г. Минск, 220072, Республика Беларусь  
(017) 280-6264  
[olga\\_kul@imaph.bas-net.by](mailto:olga_kul@imaph.bas-net.by)

**Кулаковский Владимир Дмитриевич**

Институт физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН)  
ул. Академика Осипьяна д.2,  
г. Черногоровка, Московская обл., 142432  
[kulakovs@issp.ac.ru](mailto:kulakovs@issp.ac.ru)

**Кулик Леонид Викторович**

Институт физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН)  
ул. Академика Осипьяна д.2,  
г. Черногоровка, Московская обл., 142432  
[kulik@issp.ac.ru](mailto:kulik@issp.ac.ru)

**Лаврик Николай Львович**

Институт Химической Кинетики и Горения  
СО РАН  
Институтская, 3,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 333-2386  
[lavrik@kinetics.nsc.ru](mailto:lavrik@kinetics.nsc.ru)

Латышев Александр Васильевич  
Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева, 13,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 330-9055  
[latyshev@isp.nsc.ru](mailto:latyshev@isp.nsc.ru)

**Леонидов Иван Ильич**

Институт химии твердого тела Уральского  
отделения РАН  
ул. Первомайская, 91, ГСП,  
г. Екатеринбург, 620990  
(383) 382-4212  
[ivanleonidov@ihim.uran.ru](mailto:ivanleonidov@ihim.uran.ru)

**Леонов Дмитрий Вячеславович**

Институт Химической Кинетики и Горения  
СО РАН  
Институтская, 3,  
г. Новосибирск, 630090  
(963) 949-8758  
[ldmitryv.92@gmail.com](mailto:ldmitryv.92@gmail.com)

**Малиновский Александр Леонидович**

Институт спектроскопии РАН (ИСАН)  
ул. Физическая, 5,  
г. Троицк, Москва, 108840  
(495) 851-0231  
[almalino@isan.troitsk.ru](mailto:almalino@isan.troitsk.ru)

**Мальшева Валентина Юрьевна**

Федеральный исследовательский центр угля  
и углехимии СО РАН  
пр-т Советский 18,  
г. Кемерово, 650000  
(384) 228-1522  
[v23091@mail.ru](mailto:v23091@mail.ru)

**Маматкулов Кахрамон Зиядуллаевич**

Объединенный институт ядерных исследований  
(ОИЯИ)  
ул. Жолио-Кюри, 6,  
г. Дубна, Московская обл., 141980  
(915) 389-8554  
[hero170184@mail.ru](mailto:hero170184@mail.ru)

**Маслюков Алексей**

Группа компаний «Научное оборудование»  
Красный проспект 1, офис 214,  
г. Новосибирск, 630007  
(383) 383-2406  
[kuzmina@spegroup.ru](mailto:kuzmina@spegroup.ru)

**Мацукович Анна Сергеевна**

Институт физики  
им. Б.И. Степанова НАН Беларуси  
пр-т Независимости, 68-2,  
г. Минск, 220072, Республика Беларусь  
(017) 284-1411  
[a\\_matsukovich@tut.by](mailto:a_matsukovich@tut.by)

**Мельник Николай Николаевич**

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН  
Ленинский проспект, д.53,  
ГСП-1 Москва, 119991  
(499) 132-6655  
[melnik@sci.lebedev.ru](mailto:melnik@sci.lebedev.ru)

**Милёхин Александр Германович**

Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева, 13,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 330-8204  
[milekhin@isp.nsc.ru](mailto:milekhin@isp.nsc.ru)

**Милёхин Илья Александрович**  
Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева, 13,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 316-6054  
[mia2994@gmail.com](mailto:mia2994@gmail.com)

**Минаев Никита Владимирович**  
Институт фотонных технологий  
ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН  
ул. Пионерская, 2, Москва, г.Троицк, 108840  
(916) 495-4900  
[minaeva.svetlana@gmail.com](mailto:minaeva.svetlana@gmail.com)

**Минаева Светлана Анатольевна**  
Институт фотонных технологий  
ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН  
ул. Пионерская, 2, Москва, г.Троицк, 108840  
(916) 495-4900  
[minaeva.svetlana@gmail.com](mailto:minaeva.svetlana@gmail.com)

**Мороз Татьяна Николаевна**  
Институт геологии и минералогии  
им. В.С.Соболева  
пр-т Академика Коптюга, 3,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 333-2903  
[moroz@igm.nsc.ru](mailto:moroz@igm.nsc.ru)

**Муравицкая Алина Олеговна**  
Институт физики им. Б.И. Степанова НАН  
Беларуси  
пр-т Независимости, 68-2,  
г. Минск, 220072, Республика Беларусь  
(017) 284-2528  
[alina.muravitskaya@ifanbel.bas-net.by](mailto:alina.muravitskaya@ifanbel.bas-net.by)

**Наумов Андрей Витальевич**  
Институт спектроскопии РАН (ИСАН)  
ул. Физическая, 5,  
г. Троицк, Москва, 108840  
(910) 470-6703  
[naumov@isan.troitsk.ru](mailto:naumov@isan.troitsk.ru)

**Находнова Анастасия Васильевна**  
АО "НИИ конструкционных материалов на  
основе графита "НИИграфит"  
ул. Электродная, д.2. ,  
г. Москва, 111524  
(495) 278-0008  
[anikolaeva@niigrafit.org](mailto:anikolaeva@niigrafit.org)

**Нехин Михаил Юрьевич**  
АО "Найтек Инструментс"  
ул. Вятская, 70, Москва, 127015  
(495) 661-0681  
[mnehin@nytek.ru](mailto:mnehin@nytek.ru)

**Никитин Андрей Павлович**  
Федеральный исследовательский центр угля и  
углехимии СО РАН  
пр-т Советский 18, г. Кемерово, 650000  
(384) 228-1522  
[NikitinAndreyP@yandex.ru](mailto:NikitinAndreyP@yandex.ru)

**Образцова Елена Дмитриевна**  
Институт общей физики  
им. А.М. Прохорова РАН  
ул. Вавилова, 38, Москва, 119991  
(499) 503-8206  
[elobr@kapella.gpi.ru](mailto:elobr@kapella.gpi.ru)

**Окотруб Константин Александрович**  
Институт автоматики и электрометрии СО РАН  
пр-т Коптюга, 1, г. Новосибирск, 630090  
(383) 330-7978  
[okotrub@iae.nsk.su](mailto:okotrub@iae.nsk.su)

**Орешонков Александр Сергеевич**  
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН  
ул. Академгородок, 50, стр. 38,  
г. Красноярск, Красноярский край, 660036  
(391) 249-4510  
[oreshonkov@iph.krasn.ru](mailto:oreshonkov@iph.krasn.ru)

**Орешонкова Марина Сергеевна**  
Сибирский федеральный университет  
пр. Свободный, 79, г. Красноярск, 660041  
(391) 291-2967  
[330670@mail.ru](mailto:330670@mail.ru)

**Павликов Александр Владимирович**  
Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова, Физический факультет  
Ленинские горы, д. 1, стр. 2,  
Москва, ГСП-1, 119991  
(495) 939-1875  
[pavlikov@physics.msu.ru](mailto:pavlikov@physics.msu.ru)

**Пелегов Дмитрий Вячеславович**  
Институт естественных наук и математики УрФУ  
ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002  
(343) 261-7436  
[dmitry.pelegov@urfu.ru](mailto:dmitry.pelegov@urfu.ru)

**Петров Владислав Павлович**

Уральский федеральный университет  
ул. Мира, 19,  
г. Екатеринбург, 620002  
(343) 375-4444  
[lancervlad@gmail.com](mailto:lancervlad@gmail.com)

**Петров Дмитрий Витальевич**

Институт мониторинга климатических и  
экологических систем СО РАН  
Академический пр.,10/3,  
г. Томск, 634055  
(382) 249-3185  
[dpetrov@imces.ru](mailto:dpetrov@imces.ru)

**Пластинин Иван Владимирович**

Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова, Физический факультет  
Ленинские горы, д. 1, стр. 2,  
Москва, ГСП-1, 119991  
(951) 994-6401  
[plastinin\\_ivan@mail.ru](mailto:plastinin_ivan@mail.ru)

**Понкратов Кирилл Владимирович**

ООО "Ренишоу"  
Кантемировская, 58, Москва, 115477  
(495) 231-1677  
[kvponkratov@yandex.ru](mailto:kvponkratov@yandex.ru)

**Пономарева Дарья Владимировна**

АО "НИИграфит"  
ул. Электродная, д.2 ,  
Москва, 111524  
(495) 278-0008  
[dponomareva@niigrafit.org](mailto:dponomareva@niigrafit.org)

**Попов Владимир Павлович**

Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева, 13,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 330-5259  
[popov@isp.nsc.ru](mailto:popov@isp.nsc.ru)

**Просников Михаил Алексеевич**

Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе  
Политехническая ул., 26,  
Санкт-Петербург, 194021  
(962) 722-0209  
[yotungh@gmail.com](mailto:yotungh@gmail.com)

**Пугачев Алексей Маркович**

Институт автоматки и электрометрии СО РАН  
пр-т Коптюга, 1,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 330-7978  
[apg@iae.nsk.su](mailto:apg@iae.nsk.su)

**Рабаданов Камиль Шахриевич**

Дагестанский научный центр РАН,  
Аналитический центр коллективного  
пользования  
ул. М. Гаджиева, 45,  
г. Махачкала, Республика Дагестан, 367025  
(988) 780-1972  
[rksh83@mail.ru](mailto:rksh83@mail.ru)

**Ращенко Сергей Владимирович**

Институт геологии и минералогии  
им. В.С.Соболева  
пр-т Академика Коптюга, 3,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 333-2406  
[rashchenko@igm.nsc.ru](mailto:rashchenko@igm.nsc.ru)

**Романенко Александр Владимирович**

Институт геологии и минералогии им.  
В.С.Соболева  
пр-т Академика Коптюга, 3,  
г. Новосибирск, 630090  
(913) 932-5377  
[romanenko.alxndr@gmail.com](mailto:romanenko.alxndr@gmail.com)

**Сажина Елена Александровна**

Институт автоматки и электрометрии СО РАН  
пр-т Коптюга, 1,  
г. Новосибирск, 630090  
(913) 008-3530  
[alena\\_sazhina\\_9@mail.ru](mailto:alena_sazhina_9@mail.ru)

**Севостьянов Олег Геннадьевич**

Кемеровский государственный университет  
ул. Красная, 6,  
г. Кемерово, 650000

**Семенова Ольга Ивановна**

Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева, 13,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 330-8591  
[oisem@isp.nsc.ru](mailto:oisem@isp.nsc.ru)

**Смирнов Алексей Николаевич**

Санкт-Петербургский государственный университет  
Университетская набережная 7–9,  
Санкт-Петербург, 199034  
(921) 761-1861  
[alexnicksmirnow@gmail.com](mailto:alexnicksmirnow@gmail.com)

**Соловьева Елена Викторовна**

Санкт-Петербургский государственный университет  
Университетская набережная 7–9,  
Санкт-Петербург, 199034  
(950) 016-5056  
[solovyeva.elena.v@gmail.com](mailto:solovyeva.elena.v@gmail.com)

**Стрекаль Наталья Дмитриевна**

Гродненский госуниверситет им. Янки Купалы  
ул. Ожешко, 22,  
г. Гродно, 230023, Республика Беларусь  
(033) 686-4600  
[nat@grsu.by](mailto:nat@grsu.by)

**Суровцев Николай Владимирович**

Институт автоматики и электрометрии СО РАН  
пр-т Коптюга, 1,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 330-7978  
[lab21@iae.nsk.su](mailto:lab21@iae.nsk.su)

**Талочкин Александр Борисович**

Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева, 13,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 330-6631  
[tal@isp.nsc.ru](mailto:tal@isp.nsc.ru)

**Телегин Андрей Владимирович**

Институт физики металлов имени М.Н. Михеева  
ул. С. Ковалевской, 18,  
г. Екатеринбург, 620108  
(343) 374-0230  
[telegin@imp.uran.ru](mailto:telegin@imp.uran.ru)

**Троцюк Людмила Леонидовна**

Институт физики  
им. Б.И. Степанова НАН Беларуси  
пр-т Независимости, 68-2,  
г. Минск, 220072, Республика Беларусь  
(017) 284-2628  
[mila\\_tro@yahoo.com](mailto:mila_tro@yahoo.com)

**Тысченко Ида Евгеньевна**

Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева, 13,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 333-2493  
[tys@isp.nsc.ru](mailto:tys@isp.nsc.ru)

**Тычинская Светлана Анатольевна**

Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева, 13,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 333-2488  
[tychinskaya@isp.nsc.ru](mailto:tychinskaya@isp.nsc.ru)

**Тэннэ Дмитрий Атович**

Department of Physics, Boise State University  
1910 University Drive, Boise, ID 83725-1570  
[dmitritenne@boisestate.edu](mailto:dmitritenne@boisestate.edu)

**Федоров Сергей Юрьевич**

Институт теплофизики  
им. С.С. Кутателадзе СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева 1,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 316-5041  
[fedorov@itp.nsc.ru](mailto:fedorov@itp.nsc.ru)

**Федосеев Александр Иванович**

Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе  
Политехническая ул., 26,  
Санкт-Петербург, 194021  
(911) 261-1577  
[fedoseev@mail.ioffe.ru](mailto:fedoseev@mail.ioffe.ru)

**Черкасова Ольга Павловна**

Институт лазерной физики СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева 15Б,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 330-9922  
[o.p.cherkasova@gmail.com](mailto:o.p.cherkasova@gmail.com)

**Чернышев Владимир Артурович**

Уральский федеральный университет  
ул. Мира, 19,  
г. Екатеринбург, 620002  
(343) 389-9598  
[vladimir.chernyshev@urfu.ru](mailto:vladimir.chernyshev@urfu.ru)

**Чиркова Ирина Михайловна**  
Кемеровский государственный университет  
ул. Красная, 6, г. Кемерово, 650000  
(950) 270-5486  
[irina1989\\_2@mail.ru](mailto:irina1989_2@mail.ru)

**Чулков Руслан Владимирович**  
Институт физики  
им. Б.И. Степанова НАН Беларуси  
пр-т Независимости, 68-2,  
г. Минск, 220072, Республика Беларусь  
(017) 284-1065  
[ruslan.chulkov@gmail.com](mailto:ruslan.chulkov@gmail.com)

**Шамирзаев Тимур Сезгирович**  
Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева, 13,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 330-4475  
[tim@isp.nsc.ru](mailto:tim@isp.nsc.ru)

**Шараборин Дмитрий Константинович**  
Институт теплофизики  
им. С.С. Кутателадзе СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева 1,  
г. Новосибирск, 630090  
(903) 904-2909  
[sharaborin.d@gmail.com](mailto:sharaborin.d@gmail.com)

**Шашков Сергей Николаевич**  
ООО "СОЛ инструментс"  
пр-т Независимости 58Б-10,  
г. Минск, Республика Беларусь, 220005  
(017) 290-0717  
[tamara.krylova@solinstruments.com](mailto:tamara.krylova@solinstruments.com)

**Шелаев Артём Викторович**  
ООО "НТ-МДТ"  
проезд № 4922, дом 4, строение 3,  
г. Москва, Зеленоград, 124460  
(499) 110-2050  
[shelaev@ntmdt-si.com](mailto:shelaev@ntmdt-si.com)

**Шеремет Евгения Сергеевна**  
Томский политехнический университет  
пр. Ленина, 30,  
г. Томск, 634050  
(923) 405-4576  
[esheremet@tpu.ru](mailto:esheremet@tpu.ru)

**Шулейко Дмитрий Валерьевич**  
Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова, Физический факультет  
Ленинские горы, д. 1, стр. 2,  
Москва, ГСП-1, 119991  
(965) 290-0269  
[shuleyko.dmitriy@physics.msu.ru](mailto:shuleyko.dmitriy@physics.msu.ru)

**Юшина Ирина Дмитриевна**  
Южно-Уральский государственный университет  
пр-т Ленина, 76,  
г. Челябинск, 454080  
(351) 267-9564  
[iushinaid@susu.ru](mailto:iushinaid@susu.ru)

**Якимчук Евгений Андреевич**  
Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева, 13,  
г. Новосибирск, 630090  
(383) 333-0699  
[eayakimchuk@isp.nsc.ru](mailto:eayakimchuk@isp.nsc.ru)

Научное издание

**Комбинационное рассеяние  
- 90 лет исследований  
ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

*Оригинал-макет подготовлен  
в Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН*

---

Подписано в печать 14.05.2018 г. Формат 60×84 1/8  
Уч.-изд. л. 20,5. Усл. печ. л. 19. Тираж 150 экз. Заказ № 122  
Издательско-полиграфический центр НГУ.  
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2.