Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

УДК 539.23; 539.216.1; 530.18:532; 538.941; 536.75
№ госрегистрации: 0120106141
Инв.№ 1.1.2.06.2.11-19/1

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной деятельности
д-р геол.-минерал. наук, профессор
_____ Д.К. Нургалиев
«___»_____ _____ г.

# ОТЧЕТ
# О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы

по теме:

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНИКИ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ

государственного контракта от 24 апреля 2010 г. № 02.740.11.0797

Шифр заявки «2010-1.1-207-061-099»
(промежуточный, этап № 4)

Наименование этапа: «Развитие теоретических методов для описания свойств наносистем, интерпретация результатов измерений»

Руководитель проекта: _____ (д.ф.-м.н., профессор, Д.А. Таюрский)
подпись, дата

Казань 2011

# СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

***Руководитель проекта:***

| | | |
|---|---|---|
| д-р физ.-мат. наук, профессор | _____ подпись, дата | Д.А. Таюрский (Введение, заключение, раздел 1) |

***Отв.исполнитель проекта:***

| | | |
|---|---|---|
| канд. физ.-мат. наук, доцент | _____ подпись, дата | С.И. Никитин (заключение, раздел 2) |

***Исполнители проекта:***

| | | |
|---|---|---|
| д-р физ.-мат. наук, профессор | _____ подпись, дата | Л.Р. Тагиров (заключение, раздел 3,4) |
| д-р физ.-мат. наук, старший научный сотрудник | _____ подпись, дата | А.Л. Степанов (раздел 2) |
| д-р физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник | _____ подпись, дата | И.А.Файзрахманов (раздел 3) |
| канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник | _____ подпись, дата | Р.И. Хайбуллин (раздел 3,4) |
| канд. физ.-мат. наук, ассистент | _____ подпись, дата | Е.Н. Дулов (раздел 3) |
| канд. физ.-мат. наук, ассистент | _____ подпись, дата | Н.В. Болтакова (раздел 3) |
| магистрант | _____ подпись, дата | Н.Р. Бейсенгулов (раздел 1) |
| аспирант | _____ подпись, дата | А.А. Ачкеев (раздел 4) |
| канд. физ.-мат. наук, м.н.с. | _____ подпись, дата | А.О.Бадрутдинов (раздел 1) |
| аспирант | _____ подпись, дата | А.Н.Голубев (раздел 2) |
| инженер | _____ подпись, дата | И.Р. Вахитов (раздел 4) |
| магистрант | _____ подпись, дата | Н.И. Халитов (раздел 3,4) |
| магистрант | _____ | Т.Р. Шарафиев (раздел 2) |

| | | |
|---|---|---|
| | подпись, дата | |
| аспирант | | Ю.В. Лысогорский (раздел 1) |
| | _____ подпись, дата | |
| аспирант | | Д.Ю. Звездов (раздел 1) |
| | _____ подпись, дата | |
| нормоконтролер | | В.И. Рыбасова (разделы 1,2,3,4) |
| | _____ подпись, дата | |

# РЕФЕРАТ

Отчёт 162 с., 58 рис., 6 табл., 49 источников, 3 приложения

НАНОСИСТЕМЫ, НЕЭКСТЕНСИВНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА, ФЕРМИ-СИСТЕМЫ, МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ, ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ, ИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЕ ОСАЖДЕНИЕ, ПОВЕРХНОСТНЫЙ ПЛАЗМОННЫЙ РЕЗОНАНС, НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ, ОПТИЧЕСКОЕ ОГРАНИЧЕНИЕ, МУЛЬТИФЕРРОИКИ, ФЕРРОМАГНЕТИЗМ

**Объектом исследования** являются новые наномпозитные материалы для оптических и спинтронных приложений на основе металлических наночастиц благородных и магнитных металлов, диспергированных в диэлектрических, полупроводниковых и сегнетоэлектрических матрицах, а также вертикальные двойные квантовые точки на основе арсенида галия. **Цель четвертого этапа НИР** – разработка теоретической модели описания наноскопических систем с сильными корреляциями между частицами на основе неэкстенсивной термодинамики, исследование проявления эффекта нелинейного оптического ограничения в средах с наночастицами меди, золота и серебра в широком спектральном диапазоне, исследование магнитных, электрических и магнитоэлектрических свойств нанокомпозитных мультиферроиков, полученных на основе $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и PZT с имплантированными наночастицами Fe, Co и Ni, исследование структурных и оптических свойств нанокомпозитных мультиферроиков, полученных на основе $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и PZT с имплантированными наночастицами Fe, Co и Ni и обработка результатов измерений, создание лабораторной работы «Демонстрация эффекта суперпарамагнетизма магнитных наночастиц с помощью мессбауэровской спектроскопии».

Выполнение НИР должно обеспечивать достижение научных результатов мирового уровня, подготовку и закрепление в сфере науки и образования научных и научно-педагогических кадров, развитие НОЦ «Резонансные свойства конденсированных сред».

**Эксперимент и методы исследования.**

Образцы новых нанокомпозитных материалов были получены либо имплантацией 30 кэВ или 40 кэВ ионов благородных и магнитных металлов (Au, Ag, Cu и Fe) в прозрачные диэлектрики ($Al_2O_3$, $SiO_2$), полупроводники (ZnO), силикатные стекла и сегнетоэлектрики ($BaTiO_3$), либо ионно-стимулированным осаждением из составной мишени. Доза имплантации варьировалась в интервале $(0.25 – 1.5)\times10^{17}$ ион/см$^2$, а плотность ионного тока в интервале от 2 до 16 мкА/см$^2$. Ионно-стимулированное осаждение проводилось путем распыления составных мишеней ионами ксенона с энергией 1 кэВ и плотностью ионного тока 200 мкА/см$^2$.

Для синтеза различных серий (наборов) образцов новых нанокомпозитных мультиферроиков был использован метод ионно-лучевой имплантации магнитных 3d-элементов ($Fe^+$, $Co^+$ и Ni+) в монокристаллические подложки $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$, а также в керамические подложки PZT при различных режимах и параметрах ионного облучения. Последующий термический отжиг имплантированных образцов оксидных материалов осуществлялся либо на воздухе (окислительная среда), либо в условиях высокого вакуума (восстановительная среда) при различной температуре и продолжительности отжига. Элементно-фазовый состав и оптические свойства имплантированных образцов были исследованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, рентгеновского энерго-дисперсионного микроанализа, мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов, магнитной радиоспектроскопии и оптической спектроскопии. Для обработки, анализа и теоретической интерпретации полученных экспериментальных результатов использовались основные понятия и положения радиационной физики твердого тела, физики

сегнетоэлектриков и наноструктур. Также использовались компьютерные методы моделирования экспериментальных оптических спектров. При этом был использован следующий инструментарий:

- ионно-лучевой ускоритель “ИЛУ-3”;
- сканирующий электронный микроскоп “Zeiss EVO-50XVP” с рентгеновским микроанализатором;
- просвечивающий электронный микроскоп “JEOL-200”;
- ЭПР спектрометры “Varian” и “BrukerEMX”;
- мессбауэровский спектрометр на конверсионных электронах;
- экспериментальная установка для регистрации термомагнитных кривых методом Фарадея;
- спектрофотометр “HITACHI-330”;
- вакуумный пост “ВУП-5”;
- спектрофотометр SPECORD M 40;
- перестраиваемый лазер на кристалле $Al_2O_3:Ti^{3+}$ Solar LS LX325 и лазер на красителях;
- фемтосекундный лазер (Chameleon COHERENT) , длина волны $\lambda_l = 780$ нм;
- двухлучевой спектрофотометр UV-3600 Shimadzu;
- дифрактометр Shimadzu Maxima XRD 7000;
- термопечи с различной атмосферой отжига;
- персональные компьютеры, оснащенные лицензионным программным персональные компьютеры с лицензионными программными пакетами *SRIM-2008*, *MSOffice, MathLab 2007b, Maple-9.5, Mathematica 8.0 и OriginLab-8.0* для расчетов и моделирования физических процессов;
- ГОСТ 7.32-2001 по подготовке отчета НИР.

**Основные результаты** по четвертому этапу НИР сводятся к следующему:

- разработана теоретическая модель описания сильно-коррелированных систем примере наноскопических Ферми-систем с использованием неэкстенсивного распределения Ферми-Дирака;

- исследованы температурные зависимости внутренней энергии, теплоемкости при различных значениях размера ограниченной геометрии и параметра неэкстенсивности q, соответствующих как притяжению, так и отталкиванию между ферми-частицами. Обнаружены весьма существенные отклонения от подобных зависимостей для идеального Ферми-газа даже при сравнительно небольших отклонениях параметра неэкстенсивности от единицы;

- обнаружено появление асимметрии в предсказанных ранее для идеальных Ферми-систем осцилляций магнитной восприимчивости в зависимости плотности числа частиц в системе, что может служить методом для экспериментального установления значения параметра неэкстенсивности $q$;

- при наносекундной длительности импульсов зондирующего лазерного излучения для кварцевого стекла с наночастицами меди, синтезированными методом ионной имплантации, в спектральной области 450-540 нм обнаружено нелинейное поглощение, в области 550-585 нм – насыщенное поглощение. На основе полученных данных сделано предположение о том, что нелинейное поглощение обусловлено двухфотонными переходами электронов из квазилокализованной *d*-зоны, а нелинейное просветление связано с насыщением плазмонного поглощения;

- синтезированы и измерены спектры оптического поглощения матрицы LiF, содержащей наночастицы золота. Методом Z – сканирования показано, что при мощности более 100 W лазерного пучка с длиной волны 780 nm и длительностью 150 фсек в композиционной пленке наблюдается нелинейное оптическое поглощения, величина которого сопоставима с наблюдавшейся ранее в монокристаллах различного типа, содержащих наночастицы золота;

- установлено, что композиционные метаматериалы на основе $SiO_2$ с ионно-синтезированными наночастицами меди и серебра проявляют нелинейно-оптические свойства в ближнем ультрафиолетовом спектральном диапазоне на длине волны 354.7 нм. Определены действительная и мнимая составляющие нелинейной восприимчивости третьего порядка $\chi^{(3)}$ метаматериалов. Показано, что величина $\mathrm{Im}\chi^{(3)}$ обусловлена насыщенным поглощением, тогда как

значение $\mathrm{Re}\chi^{(3)}$ определяется эффектом самодефокусировки в композиционных материалах;

- проведены исследования магнитных и магнитоэлектрических свойств широкой серии различных образцов – сегнетоэлектрика титаната бария ($BaTiO_3$), параэлектрика титаната стронция ($SrTiO_3$) и пьезоэлектрика цирконат-титаната свинца (PZT), имплантированных ионами $Co^+$, $Fe^+$ или $Ni^+$ с высокими дозами. Результаты магнитных измерений подтверждают установленный ранее на предыдущих этапах НИР факт формирования магнитных наночастиц 3d-металлов (кобальта, железа или никеля) в имплантированном слое оксидных материалов;

- на основе моделирования экспериментальных магнитных кривых произведена оценка среднего размера частиц кобальта, железа и никеля в матрицах титаната бария, титаната стронция и PZT, которые лежат в диапазоне 4-10 нанометров, а также концентрации частиц, которая варьируется в зависимости от дозы имплантации в пределах от $0.3\times10^{23}$ до $23.8\times10^{23}$ частиц/м$^3$. Произведенные теоретические оценки хорошо согласуются с экспериментально данными для размеров наночастиц, полученных методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения;

- установлено, что ионно-синтезированные нанокомпозитные материалы на основе $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и PZT с имплантированными наночастицами кобальта или железа проявляют ферромагнитные свойства при комнатной температуре и магнитную анизотропию, характерную для тонких гранулярных магнитных пленок. Напротив, нанокомпозитные образцы, содержащие имплантированные наночастицы никеля, проявляют слабый магнитный отклик и суперпарамагнитные свойства при комнатной температуре. Последующий термический отжиг имплантированных образцов $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и PZT на воздухе при температурах выше 600-700 K подавляет наведенный ионной имплантацией магнетизм;

- получены экспериментальные зависимости магнитных параметров (намагниченности насыщения, коэрцитивного поля, магнитной анизотропии и

др.) ионно-синтезированных нанокомпозитных материалов на основе $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и PZT от дозы имплантации (количества) и химического типа внедренной магнитной примеси (Co, Fe или Ni), а также от температуры и продолжительности последующего термического отжига;

- методами магнитного резонанса и магнитодиэлектрической спектроскопии исследована магнитоэлектрическая связь между ионно-синтезированными наночастицами кобальта и содержащей их сегнетоэлектрической матрицы $BaTiO_3$. Установлено, что исследуемые нанокомпозитные материалы проявляют сильный магнитоэлектрический эффект при комнатной температуре, величина которого сопоставима и даже превышает величину эффекта в подобных образцах, синтезированных другими методами в различных лабораториях мира. Это открывает перспективы практического использования ионно-синтезированных материалов Co: $BaTiO_3$ в качестве новых нанокомпозитных мультиферроиков;

- предложена двухслойная модель для глубинного распределения концентрации и фазового состояния примеси 3d-элементов, имплантированных в оксидные матрицы $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и PZT. В основе модели лежит положение, что модифицированная имплантацией область облученного материала может быть формально разбита на два слоя. В первом слое, где сосредоточено большинство имплантированных ионов, формируется основная магнитная фаза примеси в форме металлических наночастиц Co, Fe или Ni. За первым следует более протяженный по глубине второй слой с низкой концентрацией примеси. Здесь формируется фаза твердого раствора в виде парамагнитных 3d ионов примеси, локализованных в различных структурных позициях имплантированного материала. Предложенная двухслойная модель глубинного распределения имплантированной примеси хорошо согласуется с экспериментальными данными исследования микроструктуры полученных образцов;

- разработано и написано учебно-методическое пособие для лабораторной работы «Демонстрация эффекта суперпарамагнетизма магнитных наночастиц с помощью мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов». Новая

лабораторная работа предназначена для студентов четвертого курса, приступивших к изучению спецкурса «Магнитные наноструктуры и материалы».

**Областью применения** полученных результатов может быть фундаментальная наука (физика наноразмерных систем, физика конденсированных сред, нанофотоника, нелинейная оптика). Прикладная составляющая Проекта связана с отработкой технологий синтеза новых нанодисперсных материалов для нелинейно-оптических переключателей, оптических ограничителей, модуляторов светового сигнала, сенсоров постоянного и переменного магнитного поля, перестраиваемых микроволновых устройств и резонаторов, фильтров, фазовращателей и линий задержки.

**Выводы.** Задачи четвертого этапа НИР выполнены в полном объеме: разработана теоретическая модель описания наноскопических систем с сильными корреляциями между частицами на основе неэкстенсивной термодинамики, исследованы проявления эффекта нелинейного оптического ограничения в средах с наночастицами меди, золота и серебра в широком спектральном диапазоне, исследованы магнитные, электрические и магнитоэлектрические свойства нанокомпозитных мультиферроиков, полученных на основе $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и PZT с имплантированными наночастицами Fe, Co и Ni, исследованы структурные и оптические свойства нанокомпозитных мультиферроиков, полученных на основе $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и PZT с имплантированными наночастицами Fe, Co и Ni, создана лабораторная работа «Демонстрация эффекта суперпарамагнетизма магнитных наночастиц с помощью мессбауэровской спектроскопии».

По результатам проведенных на данном этапе исследований сделаны доклады на десяти Международных научных конференциях, опубликованы шесть статей в высокорейтинговых и ВАКовских научных журналах, пять монографий, студентом – исполнителем Проекта получен диплом за лучший доклад на

итоговой образовательной научной конференции студентов Казанского (Приволжского) федерального университета 2011 года.

## СОДЕРЖАНИЕ

**РЕФЕРАТ ..... 4**

**СОДЕРЖАНИЕ ..... 12**

**ВВЕДЕНИЕ ..... 14**

**РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ..... 16**

**1. РАЗРАБОТКА ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ОПИСАНИЯ НАНОСКОПИЧЕСКИХ СИСТЕМ С СИЛЬНЫМИ КОРРЕЛЯЦИЯМИ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ НА ОСНОВЕ НЕЭКСТЕНСИВНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ ..... 16**

**2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ЭФФЕКТА НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКОГО ОГРАНИЧЕНИЯ В СРЕДАХ С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ, ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ШИРОКОМ СПЕКТРАЛЬНОМ ДИАПАЗОНЕ ..... 41**

**3. ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ И PZT С ИМПЛАНТИРОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ Fe, Co И Ni ..... 64**

*3.1 Методика и техника магнитных и магнитоэлектрических измерений .. 64*

*3.2. Магнитные свойства нанокомпозитных мультиферроиков на основе сегнетоэлектрика $BaTiO_3$ с имплантированными наночастицами Co, Fe и Ni ..... 67*

*3.3 Магнитный резонанс и магнитоэлектрический эффект в нанокомпозитном материале $BaTiO_3$:Co ..... 71*

*3.4. Магнитные свойства нанокомпозитных материалов на основе квантового параэлектрика $SrTiO_3$ с наночастицами Co и Fe ..... 75*

*3.5. Магнитные свойства нанокомпозитных материалов на основе пьезоэлектрика PZT с имплантированными наночастицами Fe и Ni ..... 82*

**4. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ СТРУКТУРНЫХ, МАГНИТНЫХ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ, ВКЛЮЧАЯ РАЗРАБОТКУ ФИЗИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ГЛУБИННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВНЕДРЕННОЙ МАГНИТНОЙ ПРИМЕСИ В ОБРАЗЦАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ. ..... 87**

*4.1 Особенности микроструктуры ионно-синтезированных нанокомпозитных мультиферроиков. Двухслойная модель для глубинного распределения концентрации и фазового состояния примеси 3d-элементов, имплантированных в матрицы $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и PZT ..... 87*

*4.2 Анализ результатов магнитных измерений. Средние размеры и концентрация ионно-синтезированных наночастиц Co, Fe и Ni ..... 90*

*4.3 Анализ результатов магнитоэлектрических измерений. Сравнение полученных результатов с мировым уровнем ..... 94*

*4.4 Выводы по разделу ..... 95*

***5 Разработка научно-методических материалов для лабораторной работы: «Демонстрация эффекта суперпарамагнетизма магнитных наночастиц с помощью мессбауэровской спектроскопии».*** **.....97**
**ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....103**
**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....107**
**ПРИЛОЖЕНИЕ 1. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ УЧАСТНИКОВ ПРОЕКТА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ РАБОТЫ .....113**
*Статьи в журналах ВАК и зарубежных журналах.....113*
*Статьи в трудах конференций и тематических сборниках.....114*
*Тезисы докладов на конференциях.....114*
*Награды, именные стипендии (Государственные премии, Международные премии, Почетные звания, Почетные грамоты и др.).....117*
**ПРИЛОЖЕНИЕ 2. РЕЗУЛЬТАТЫ РЕАЛИЗАЦИИ НА 4 ЭТАПЕ НИР В 2011 Г. ИНДИКАТОРОВ И ПОКАЗАТЕЛЕЙ ФЕДЕРАЛЬНОЙ ЦЕЛЕВОЙ ПРОГРАММЫ «НАУЧНЫЕ И НАУЧНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИЕ КАДРЫ ИННОВАЦИОННОЙ РОССИИ» НА 2009-2013 ГОДЫ.....118**
**ПРИЛОЖЕНИЕ 3. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ «ДЕМОНСТРАЦИЯ ЭФФЕКТА СУПЕРПАРАМАГНЕТИЗМА МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ С ПОМОЩЬЮ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ КОНВЕРСИОННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ». .....120**

# ВВЕДЕНИЕ

На четвертом этапе выполнения НИР были продолжены исследования, направленные на решение ряда актуальных проблем синтеза и исследования наноструктур и наноматериалов, перспективных для квантовой, микроволновой и оптической электроники, спинтроники и квантовой информатики. Основанием для проведения данной НИР является государственный контракт № 02.740.11.0797 от 24 апреля 2010 года, выполняемый в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

В соответствии с техническим заданием целями третьего этапа НИР являются:

- разработка теоретической модели описания наноскопических систем с сильными корреляциями между частицами на основе неэкстенсивной термодинамики;
- исследование проявления эффекта нелинейного оптического ограничения в средах с наночастицами меди, золота и серебра в широком спектральном диапазоне,
- исследование магнитных, электрических и магнитоэлектрических свойств нанокомпозитных мультиферроиков, полученных на основе $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и PZT с имплантированными наночастицами Fe, Co и Ni,
- исследование структурных и оптических свойств нанокомпозитных мультиферроиков, полученных на основе $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и PZT с имплантированными наночастицами Fe, Co и Ni и обработка результатов измерений,
- создание лабораторной работы «Демонстрация эффекта суперпарамагнетизма магнитных наночастиц с помощью мессбауэровской спектроскопии».

Выполнение запланированных в рамках госконтракта работ НОЦ «Резонансные свойства конденсированных сред», включающим в том числе студентов, аспирантов, молодых ученых, и внедрение полученных результатов НИР в образовательный процесс будет способствовать дальнейшему развитию в Казанском федеральном университете научной школы в области физики конденсированного состояния.

Подробное описание выполненных работ и полученных результатов дается в последующих разделах (см. оглавление отчета).

# РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

## 1. РАЗРАБОТКА ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ОПИСАНИЯ НАНОСКОПИЧЕСКИХ СИСТЕМ С СИЛЬНЫМИ КОРРЕЛЯЦИЯМИ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ НА ОСНОВЕ НЕЭКСТЕНСИВНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Свойства перспективных для наноэлектроники материалов и систем таких, как квантовые точки, квантовые нити и квантовые ямы определяются, прежде всего, квантово-размерными эффектами. Наноскопический масштаб подобных систем, а также сильные электронные корреляции требуют пересмотра традиционных приближений термодинамики. Это связано прежде всего с нарушением условия применимости термодинамического предела в подобных системах. Наличие сильных корреляций и/или существенный вклад в свойства этих систем поверхностных атомов приводят к тому, что сами системы являются несепарабельными (т.е. их невозможно разделить на более простые подсистемы), а термодинамические функции (например, энтропия) становятся неэкстенсивными [1]. Поэтому, в последнее время в теоретических исследованиях сильно-коррелированных и наноскопических систем все чаще используются статистические распределения, отличные от канонического распределения Гиббса и его предельных случаев. Ряд систем с дальнодействием (само-гравитирующие системы, двумерные вихревые решетки, металлические нанокластеры и т.д.), систем с фрактальной памятью и пространственно-временным хаосом, систем с неэкспоненциальной релаксацией и немаксвелловским распределением скоростей весьма проблематично описать с использованием стандартного канонического распределения, либо же вообще канонический ансамбль неприменим к этим системам [2]. Нестандартные модели статистических распределений предложены для описания таких нестандартных свойств как неэкстенсивность [3,4], смешанных бозон-фермионных свойств квазичастиц и использованием дробного принципа запрета Паули [5,6] и т.д. В работе [7]

было предложено использовать неэкстенсивную статиститку для построения теоретической модели, адекватно описывающей температуру бозе-эйнштейновской конденсации в объемном жидком гелии и поведение теплоемкости. Возможности неэкстенсивной статистики для описания бозе-эйнштейновской конденсации в нанокластерах холодных атомных газов были продемонстрированы в работе [8]. На первом этапе выполнения НИР по данному контракту было исследовано, как неэкстенсивный характер термодинамических величин влияет на их изменение в наноскопических системах с сильными корреляциями вблизи точек фазовых переходов, а также была построена теоретическая модель на основе неэкстенсивной статистики для сильно-коррелированных систем на примере наноскопических капель бозе-частиц и исследованы влияния параметров статистики и радиуса капель на значение температуры бозе-эйнштейновской конденсации и на температурную зависимость теплоемкости. На данном этапе НИР нами предложена модель описания сильно-коррелированных наноскопических систем Ферми-частиц с использованием методов неэкстенсивной термодинамики.

Исследования влияние геометрического конфайнмента и сильных корреляций на свойства газа Ферми-частиц представляют одну из центральных проблем современной физики конденсированного состояния. В настоящее время в научном сообществе не существует единого мнения о способе учета корреляций между частицами, вследствие чего разнообразные теоретические модели приводят к различным, иногда даже противоречащим друг другу, результатам. Одним из очень интересных способов учета взаимодействий в системе являются подходы на основе неэкстенсивной термодинамики с использованием так называемого $q$-деформированного распределения Ферми.

Неэкстенсивная статистика базируется на введенной К. Цаллисом с соавторами [9] «неэкстенсивной» энтропии

$$S_q = k_b \frac{1-Tr\{\rho_q{}^q\}}{q-1}, \qquad (1.1)$$

связанной с матрицей плотности квантовомеханической системы $\rho_q$. Как можно заметить, в пределе $q \to 1$ энтропия Цаллиса переходит в энтропию Больцмана-Гиббса. Своим названием «неэкстенсивная» энтропия обязана одному из своих свойств - так, энтропия двух подсистем $A$ и $B$, образующих систему $A + B$ имеет вид

$$S_q(A + B) = S_q(A) + S_q(B) + (1 - q)S_q(A)S_q(B). \qquad (1.2)$$

Если положить $q = 1$, то мы получим «экстенсивное» свойство энтропии Больцмана- Гиббса для двух статистически независимых подсистем $A$ и $B$.

Энтропия Цаллиса по сути является однопараметрическим обобщением энтропии Больцмана-Гиббса с энтропийным индексом $q$: энтропия Цаллиса в пределе $q = 1$ сводится к энтропии Больцмана-Гиббса. Оптимальное распределение вероятностей или матрица плотности для энтропии Цаллиса получаются с использованием метода максимальной энтропии (ММЭ) с некоторыми ограничениями. На данный момент существует четыре возможных ММЭ: оригинальный метод [9], ненормированный метод, нормированный метод, и метод оптимальных множителей Лагранжа. Все четыре метода эквивалентны в том смысле, что получаемые статистические распределения легко трансформируются друг в друга. Сравнение между четырьмя ММЭ проведено в работе [10]. К настоящему моменту неэкстенсивная статистика была успешно применена к решению широкого класса задач в физике, химии, информатике, биологии и экономике. Неэкстенсивная статистика применяется как к квантовым, так и классическим системам. Обобщенные распределения Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака для неэкстенсивных систем были получены тремя методами:

1) Асимптотическое приближение (АП) был предложено Цаллисом и др. [9], которые вывели выражение для канонической статистической суммы, действительное при $|q - 1| \to 0$. Оно было применено к излучению черного тела [11], ранней Вселенной и бозе-эйнштейновской конденсации [12].

2) Факторизационное приближение (ФП) было предложено авторами работы [13] для оценки статистической суммы большого канонического

ансамбля (см. также [14]). Простые выражения для $q$-распределений Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака, получаемые в рамках факторизационного приближения, в использовались во многих задачах, таких как излучение черного тела, проблемы ранней Вселенной, Бозе-Эйнштейновской конденсации, физики металлов, сверхпроводимости, спиновых систем и металлических ферромагнетиков.

3) Точный подход (ТП) был разработан автором работы [15], где было выведено с помощью формулы Хилхорста формально точное интегральное представление для большого канонического ансамбля неэкстенсивных систем, которое выражается через выражения статистики Больцмана-Гиббса.

### *1.1 Некоторые точные соотношения*

Рассмотрим неэкстенсивную квантовую систему, описываемую гамильтонианом $H$. «Оптимальная» матрица плотности $\rho$ для данной системы может быть получена путем применения метода максимальной энтропии к энтропии Цаллиса вида

$$S_q = \frac{k_B}{q-1}\left[1 - Tr\hat{\rho}_q{}^q\right] \tag{1.3}$$

с ограничениями

$$\begin{aligned} Tr\hat{\rho}_q &= 1 \\ Tr\left\{\hat{\rho}_q{}^q N\right\} &= c_q N_q \\ Tr\left\{\hat{\rho}_q{}^q H\right\} &= c_q E_q \\ c_q &= Tr\hat{\rho}_q{}^q \end{aligned} \tag{1.4}$$

где $Tr$ означает след, $k_B$ постоянная Больцмана, $E_q$ и $N_q$ обозначают средние значения гамильтониана $H$ и оператора числа частиц $N$, соответственно. В итоге получаем

$$\hat{\rho}_q = \frac{1}{X_q}\left[1 + (q-1)\beta(\hat{\mathrm{H}} - \mu\hat{\mathrm{N}} - \mathrm{E_q} + \mu\mathrm{N_q})\right]^{\frac{1}{1-q}}$$

$$X_q = Tr\left\{\left[1 + (q-1)\beta(\hat{\mathrm{H}} - \mu\hat{\mathrm{N}} - \mathrm{E_q} + \mu\mathrm{N_q})\right]^{\frac{1}{1-q}}\right\}$$

$$N_q = \frac{1}{X_q} Tr\left\{\left[1 + (q-1)\beta(\widehat{\mathrm{H}} - \mu\widehat{\mathrm{N}} - \mathrm{E_q} + \mu\mathrm{N_q})\right]^{\frac{q}{1-q}} N\right\}$$

$$E_q = \frac{1}{X_q} Tr\left\{\left[1 + (q-1)\beta(\widehat{\mathrm{H}} - \mu\widehat{\mathrm{N}} - \mathrm{E_q} + \mu\mathrm{N_q})\right]^{\frac{q}{1-q}} H\right\}$$

(1.5)

где $\beta$ и $\mu$ есть множители Лагранжа. При выводе уравнений используется соотношение:

$$c_q = {X_q}^{1-q}$$

Множители Лагранжа $\beta$ и $\mu$ определяются как обратная физическая температура ( $\beta = 1/k_b T$ ) и химический потенциал (уровень Ферми), соответственно.

С помощью интегрального представления для гамма-функции выражения для средних энергии и числа частиц могут быть представлены в виде [15]:

$$N_q = \frac{1}{X_q} \int_0^\infty G\left(u; \frac{1}{q-1} + 1, \frac{1}{(q-1)\beta}\right) e^{u\left(E_q - \mu N_q\right)} \Xi_1(u) N_1(u) du$$

$$E_q = \frac{1}{X_q} \int_0^\infty G\left(u; \frac{1}{q-1} + 1, \frac{1}{(q-1)\beta}\right) e^{u\left(E_q - \mu N_q\right)} \Xi_1(u) E_1(u)\, du$$

и

$$X_q = \int_0^\infty G\left(u; \tfrac{1}{q-1}, \tfrac{1}{(q-1)\beta}\right) e^{u\left(E_q - \mu N_q\right)} \Xi_1(u)\, du. \qquad (1.6)$$

В выражениях (1.6) использовались следующие обозначения

$$\Xi_1(u) = e^{-u\Omega_1(u)} = Tr\left\{e^{-u(\widehat{H} - \mu\widehat{N})}\right\} = \prod_k \left[1 + e^{-u(\varepsilon_k - \mu)}\right],$$

$$\Omega_1(u) = \frac{1}{u} \sum_k ln\left[1 + e^{-u(\varepsilon_k - \mu)}\right],$$

$$N_1(u) = \sum_k f_1(\varepsilon_k, u),$$

$$E_1(u) = \sum_k \varepsilon_k f_1(\varepsilon_k, u),$$

$$f_1(\varepsilon, \beta) = \frac{1}{e^{u(\varepsilon - \mu)} + 1},$$

$$G(u;a,b)=\frac{b^a}{\Gamma(a)}u^{a-1}e^{-bu}.$$

Как упоминалось выше, обобщенные выражения для энергии и числа частиц выражаются через средние величины предельного случаю неэкстенсивной статистики, а именно статистики Больцмана-Гиббса.

Точные выражения требуют самосогласованности входящих в них переменных, что существенно затрудняет численные расчеты. Однако, рассматривая малые отклонения параметра неэкстенсивности $q$ от 1 можно избежать подобных трудностей. В этом случае выражение для среднего значения оператора $\hat{O}$ будет иметь вид

$$O_q \cong O_1+(1-q)\left(\beta\langle\widehat{K}\widehat{O}\rangle_1+\frac{1}{2}\beta^2\left[\langle\widehat{K}^2\rangle_1\langle\widehat{O}\rangle_1-\langle\widehat{K}^2\widehat{O}\rangle_1\right]\right)+\cdots \qquad (1.7)$$

где оператор $\widehat{K}=\widehat{H}-\mu\widehat{N}-E_q+\mu N_q$.

В целях изучения разложения по степеням ($q$-1) обобщенных распределений, положим $\hat{O}=\widehat{n_k}$, где $\widehat{n_k}$ обозначает оператор числа частиц в состоянии $k$. Простой расчет приводит к

$$f_q(\varepsilon,\beta)=f_1(\varepsilon,\beta)+(q-1)\left[\beta\frac{\partial f_1}{\partial\beta}+\frac{1}{2}\beta^2\frac{\partial^2 f_1}{\partial\beta^2}\right]+\cdots \qquad (1.8)$$

где $f_1(\varepsilon,\beta)$-стандартное распределение Ферми-Дирака

$$f_1(\varepsilon,\beta)=\frac{1}{e^{u(\varepsilon-\mu)}+1}.$$

Отметим, что подобные разложения для свободной энергии системы были использованы нами на первом этапе выполнения данной НИР для исследования влияния неэкстенсивности термодинамических величин на характеристики фазового перехода в рамках модели Гинзбурга-Ландау.

В работе [13] авторами получено выражение для обобщенного распределения Ферми-Дирака

$$f_q^{FA}(\varepsilon,\beta)=\frac{1}{[1-(1-q)\beta(\varepsilon-\mu)]^{\frac{1}{1-q}}+1}, \qquad (1.9)$$

путем факторизации статистической суммы большого канонического ансамбля

$$Q = \left[1 - (1-q)\sum_{n=1}^{N} x_n\right]^{\frac{1}{1-q}} \cong \prod_{n=1}^{N}[1 - (1-q)x_n]^{\frac{1}{1-q}}.$$

### *1.2. Теоретическая модель*

В качестве модельной системы рассмотрим наноскопическую каплю нейтральных Ферми-частиц. Для дальнейшего отметим, что наличие электрического заряда, а следовательно, и кулоновского взаимодействия между Ферми-частицами качественно не изменяет применимость данного подхода.

Нанокскопическая капля моделируется сферической потенциальной ямой радиуса $R$, в которое находятся $N$ Ферим-частиц. Для определенности плотность Ферми-частиц будем брать равной плотности жидкого $^3He$ при нулевом давлении. Распределение фермионов по квантовым состояния в одном из вариантов неэкстенсивной статистики, которое мы будем применять в дальнейшем, имеет вид

$$n_q(\varepsilon) = \frac{1}{Qexp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{k_bT}\right)+1}, \tag{1.10}$$

где функция ($q$-экспонента) определяется как

$$Qexp(x) = (1 + (1-q)x)^{\frac{1}{1-q}}$$

и в пределе переходит в обычную экспоненциальную функцию

$$\lim_{q\to 1}(1 + (1-q)x)^{\frac{1}{1-q}} = \exp(x).$$

Стоит отметить, что на функцию $Qexp(x)$ накладываются ограничения на область определения; именно

$$1 + (1-q)x \geq 0.$$

Энергетический спектр частиц в сферической потенциальной яме имеет вид

$$E_{l,n} = \frac{\hbar^2}{2m}{k_{l,n}}^2,$$

где $m$ – масса атома $^3He$ и $k_{l,n}$ являются нулями функций Бесселя полуцелого порядка

$$J_{l+\frac{1}{2}}(kR) = 0.$$

Функция Бесселя для каждого $l$ имеет бесконечное число нулей, пронумерованных индексом $n$. Так как $l$ есть орбитальный угловой момент частицы, то каждый энергетический уровень $2(2l+1)$- кратно вырожден (учитывая вырождения по спиновым состояниям), что существенно при больших значениях $l$. Это вырождение может быть снято внешним магнитным полем. Полученные численными методами нули функции Бесселя образуют энергетический спектр системы $E_i$, где $i$ нумерует уровни по возрастанию величины энергии.

Используя неэкстенсивное распределение (1.10) и учитывая влияние геометрии потенциальной ямы, можно найти зависимости различных термодинамических параметров, например внутренней энергии и магнитной восприимчивости

$$E_q = \sum_i \varepsilon_i n_{q,i} \left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_b T}\right), \tag{1.11}$$

$$\chi = \frac{\gamma h}{4\pi} \frac{\sum(n_{q,i}^{\uparrow} - n_{q,i}^{\downarrow})}{VH}, \tag{1.12}$$

от изменения температуры, параметра неэкстенсивности $q$, радиуса конфайнмента $R$.

Настоящая работа является продолжение изучения конечных систем методами термодинамики на примере частиц $^3He$, находящихся в сферической потенциальной яме, которое было начато ранее авторами в работе [16]. В этой работе авторы использовали стандартное распределение Ферми-Дирака, поэтому здесь приведено сравнение результатов настоящей работы в пределе $q \to 1$ и результатов работы [16].

В Таблице 1 представлены вычисленные значения энергии Ферми и плотности состояний на уровне Ферми для различных значений радиуса сферы (в численных расчетах плотность частиц принимается равной $1.62\times10^{28} m^{-3}$, что соответствует плотности частиц жидкого $^3$He при нулевом давлении). При увеличении радиуса энергия Ферми уменьшается.

Таблица 1 - Энергия Ферми и плотность состояний газа Ферми, заключенного в сферу радиуса $R$. Плотность частиц равна плотности атомов жидкого $^3He$ при нулевом давлении.

| $R, \dot{A}$ | $E_f, K$ | Плотность состояний, $1/K$ |
|---|---|---|
| 25 | 5.43 | 500 |
| 50 | 5.23 | 2500 |
| 100 | 5.07 | 22000 |

Энергетическая зависимость плотности состояний показана на рисунке 1 для сферы радиуса $50\ \dot{A}$.

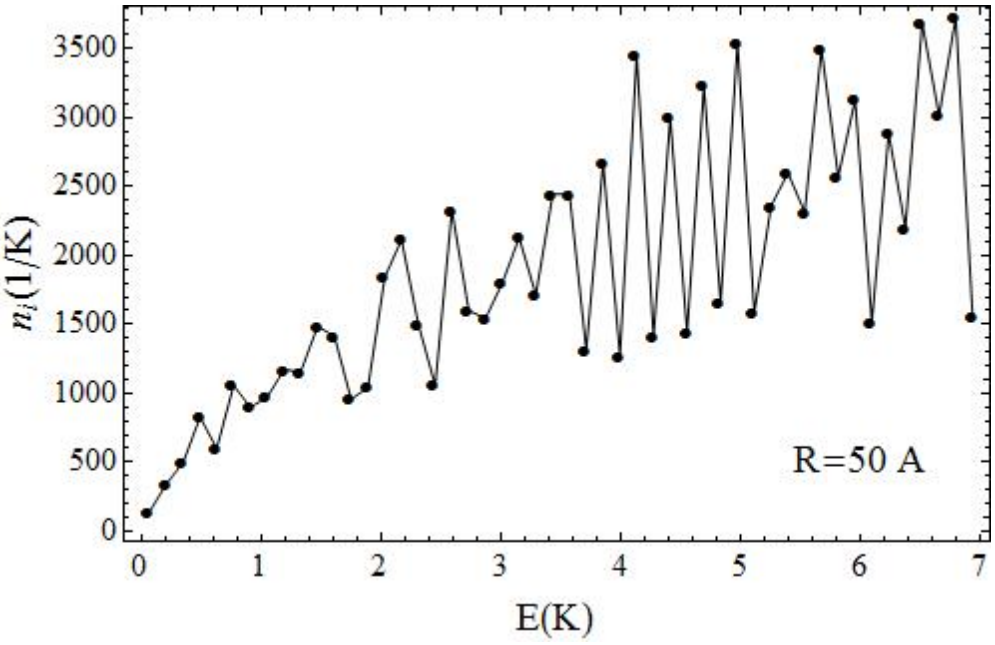


Рисунок 1 - Энергетическая зависимость плотности состояний газа Ферми, заключенного в сферу радиуса $R = 50\,\dot{A}$. Плотность частиц равна плотности атомов жидкого $^3$He при нулевом давлении.

Хорошо прослеживается осцилляционный характер зависимости плотности энергии, что должно обуславливать наличие осцилляций в характеристиках системы.

Рисунки 2 и 3 демонстрируют температурные зависимости газа Ферми, заключенного в сферы различного радиуса.

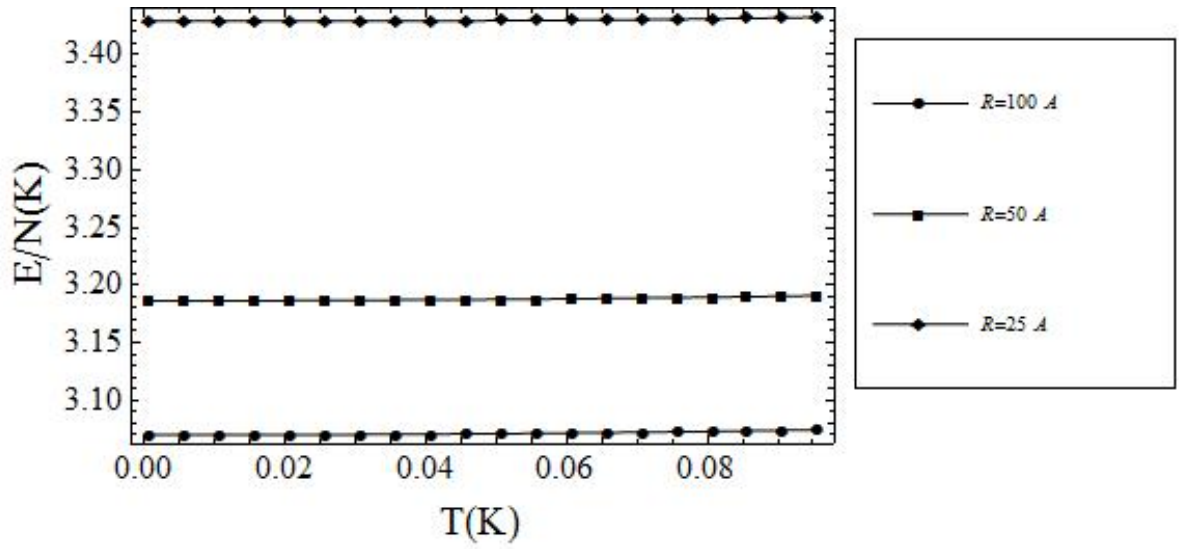


Рисунок 2 - Температурная зависимость энергии на одну частицу для сфер различного радиуса.

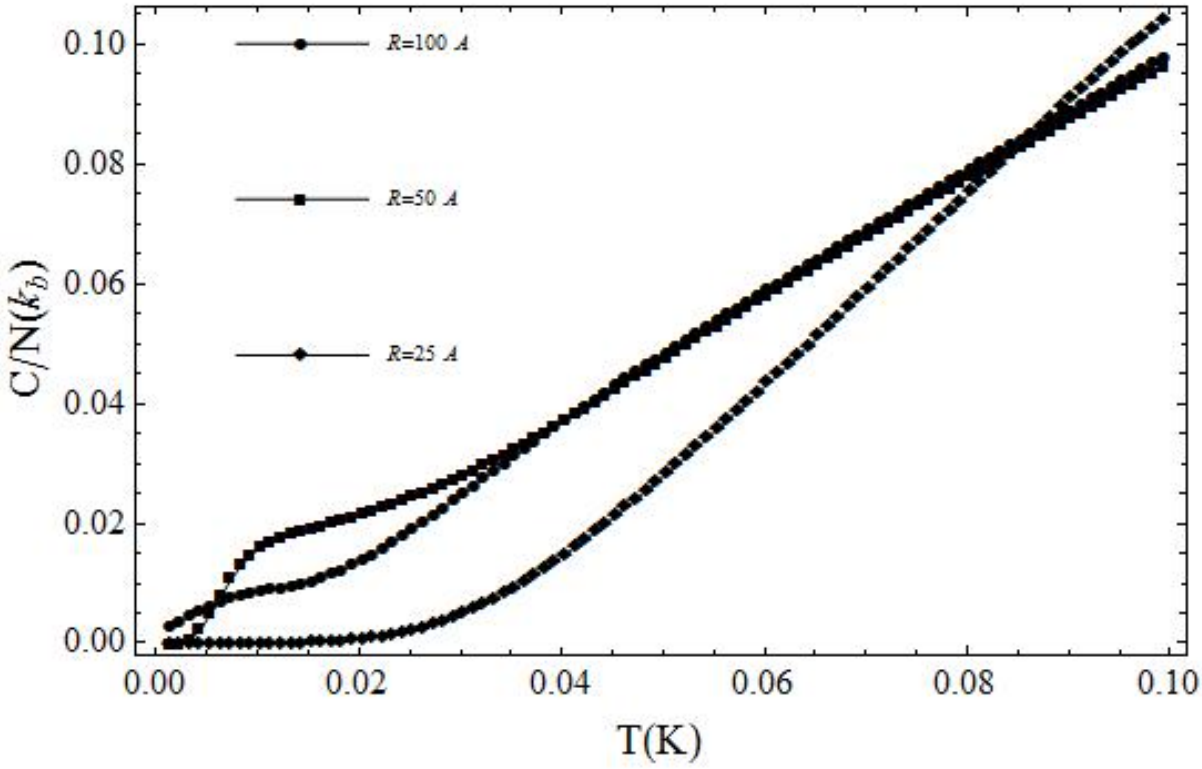


Рисунок 3 - Температурная зависимость теплоемкости на одну частицу для сфер различного радиуса.

Как упоминалось ранее, из-за немонотонной зависимости плотности состояний от энергии можно ожидать осцилляций в физических характеристиках системы Ферми. Чтобы продемонстрировать подобное

поведение нами блыи проведены вычисления магнитной восприимчивости, как функции температуры, плотности частиц и размера геометрии. Наиболее интересной зависимостью является зависимость магнитной восприимчивости от радиуса геометрии (рисунок 4).

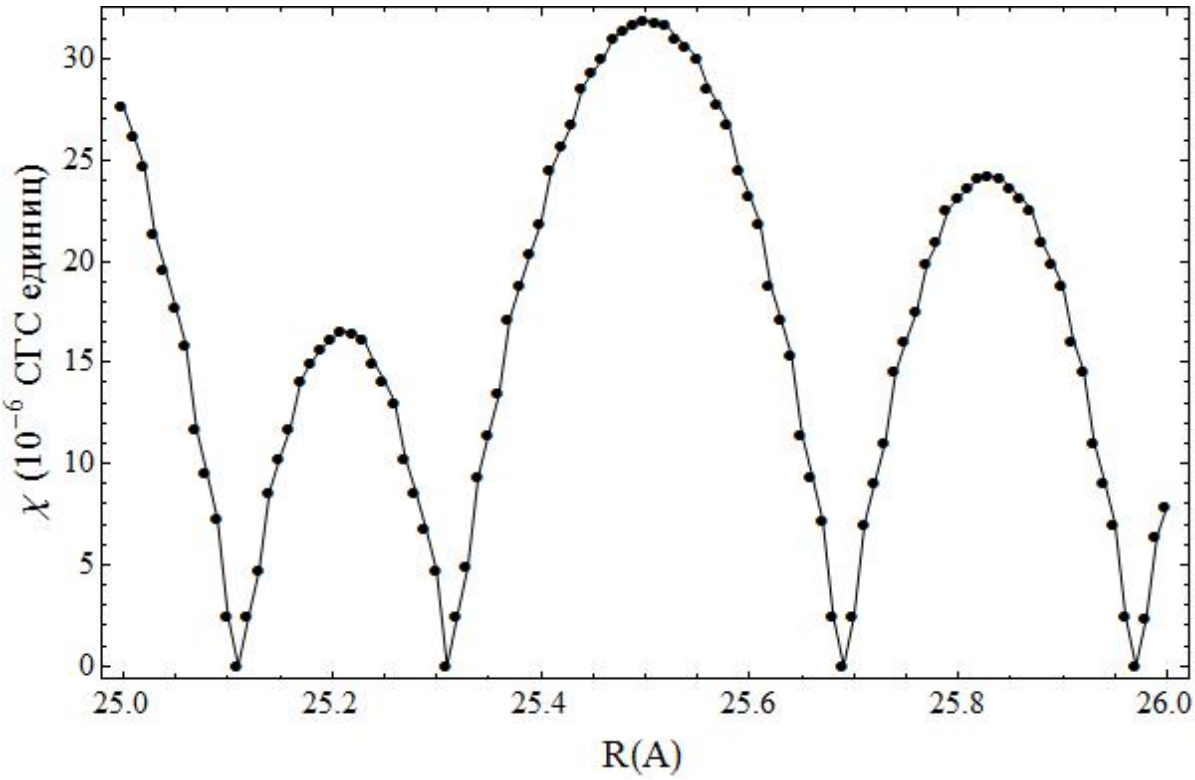


Рисунок 4 - Магнитная восприимчивость в зависимости от радиуса сферы

На рисунках 6-9 представлены зависимости магнитной восприимчивости от плотности частиц для разных значений температуры системы.

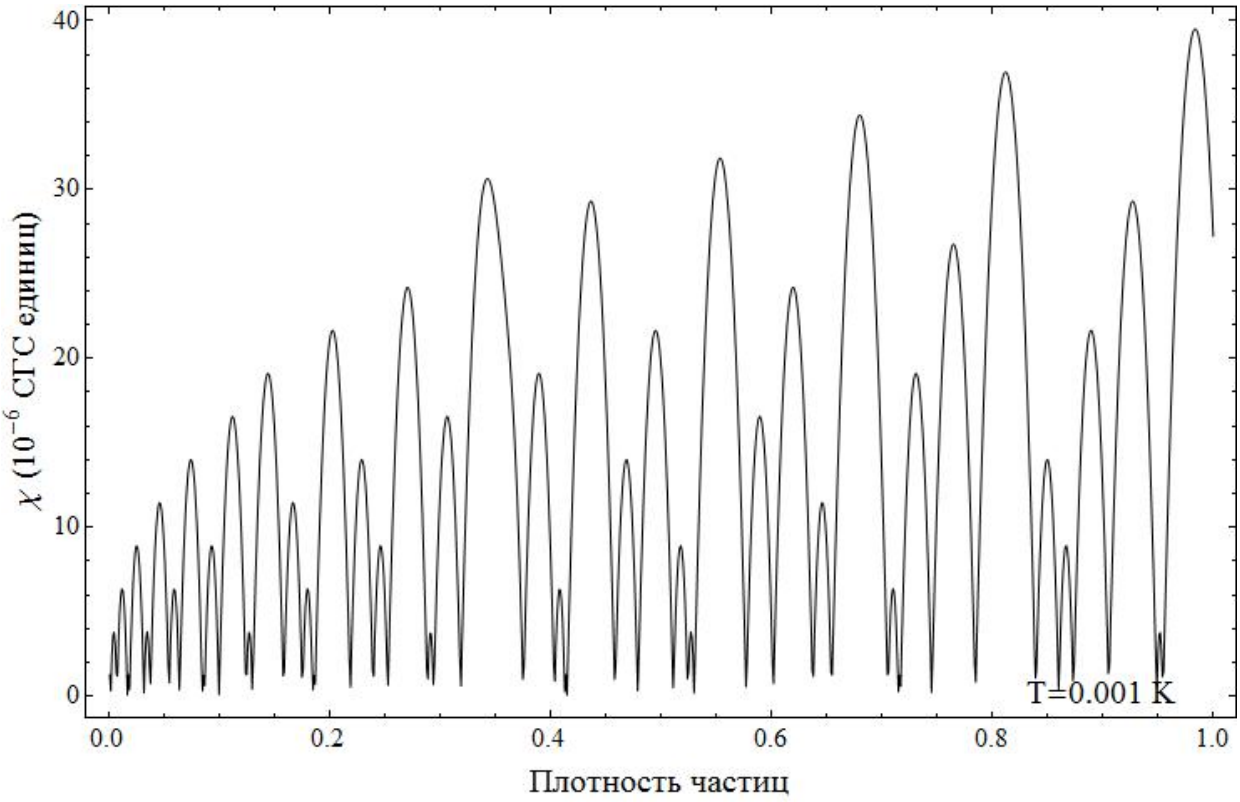


Рисунок 6 - Зависимость магнитной восприимчивости от плотности частиц при $T = 0.001\ K$для сферы радиуса $R = 25\ \dot{A}$.

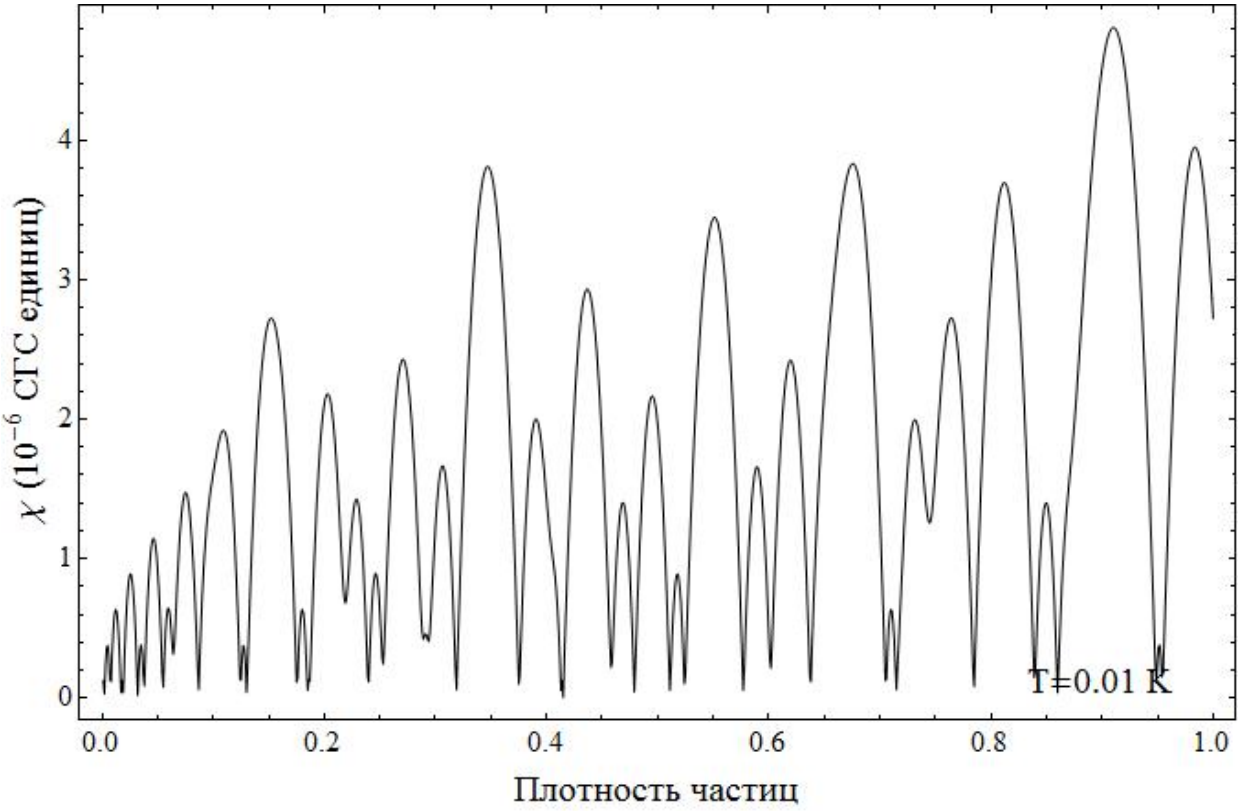


Рисунок 7 - Зависимость магнитной восприимчивости от плотности частиц при $T = 0.01\ K$для сферы радиуса $R = 25\ \dot{A}$.

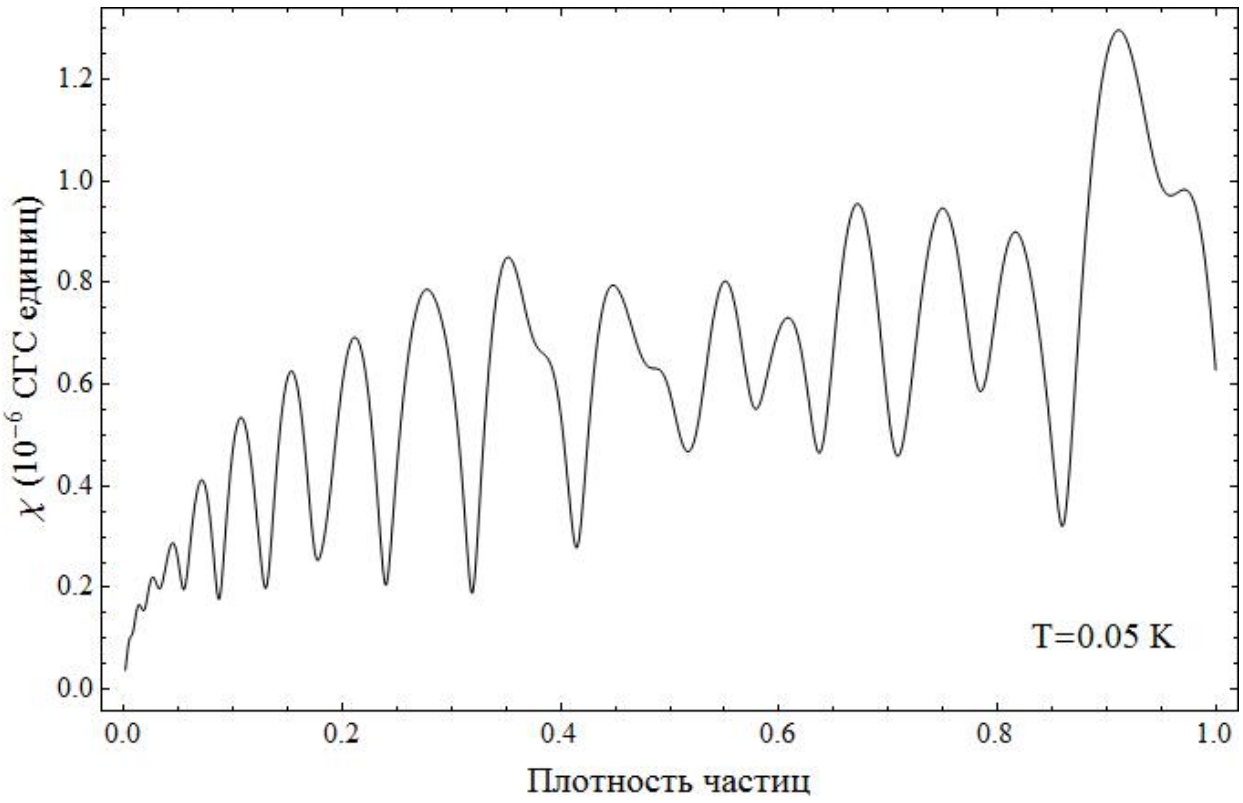


Рисунок 8 - Зависимость магнитной восприимчивости от плотности частиц при $T = 0.05\ K$для сферы радиуса $R = 25\ \dot{A}$.

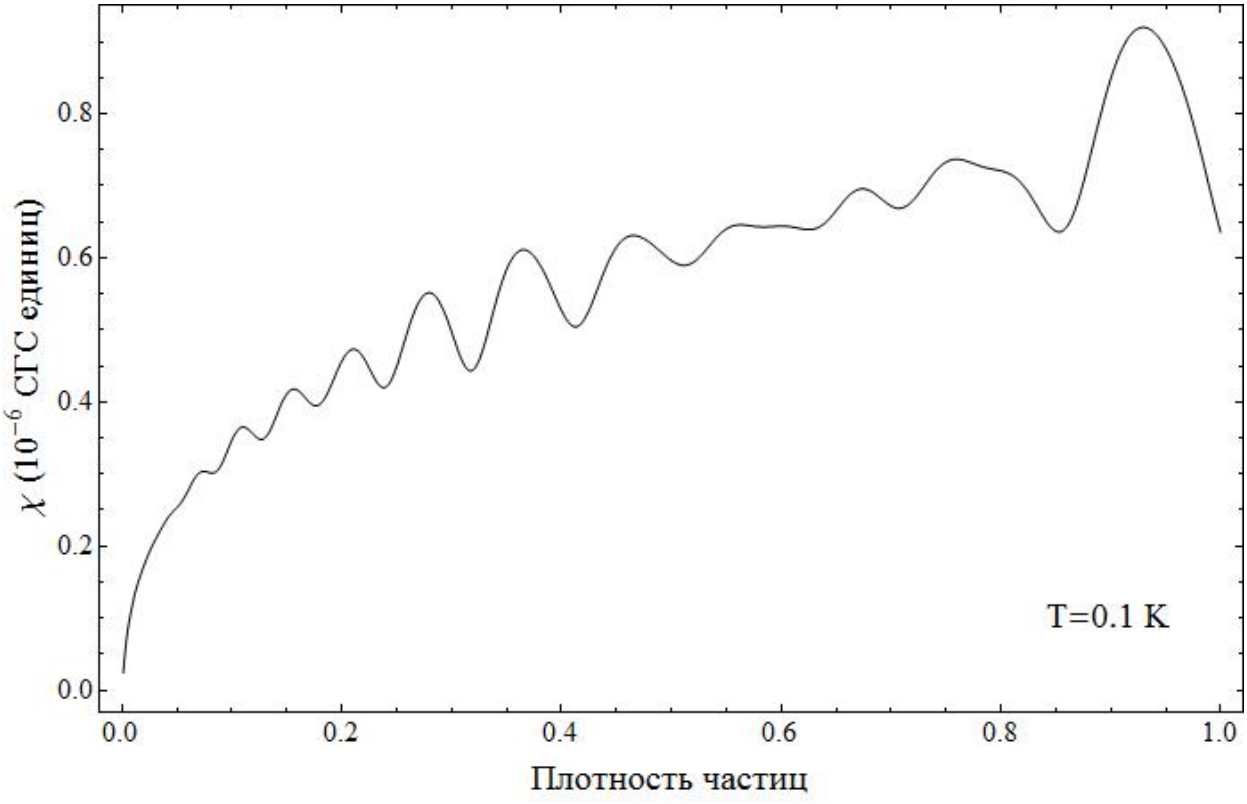


Рисунок 9 - Зависимость магнитной восприимчивости от плотности частиц при $T = 0.1\ K$для сферы радиуса $R = 25\ \dot{A}$.

Сравнение поведения энергии в зависимости от температуры систем с параметром неэкстенсивности $0.76 \leq q \leq 0.99$ представлено на рисунках 10а и 10б. Как можно видеть, чем сильнее параметр отличается от единицы, тем выше внутренняя энергия системы. Таким образом, значения величины параметра $q < 1$ соответствуют отталкиванию между частицами системы и характеризует интенсивность взаимодействия.

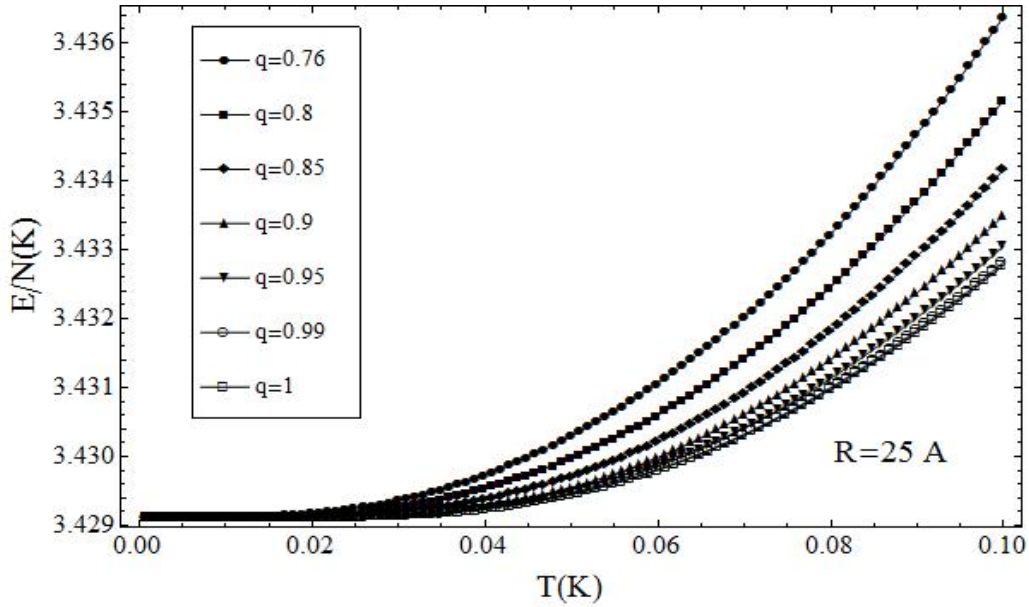


Рисунок 10а - Зависимость внутренней энергии газа Ферми, заключенного в сферу радиуса $R = 25\ \dot{A}$ от температуры при различных значениях параметра неэкстенсивности ($q < 1$).

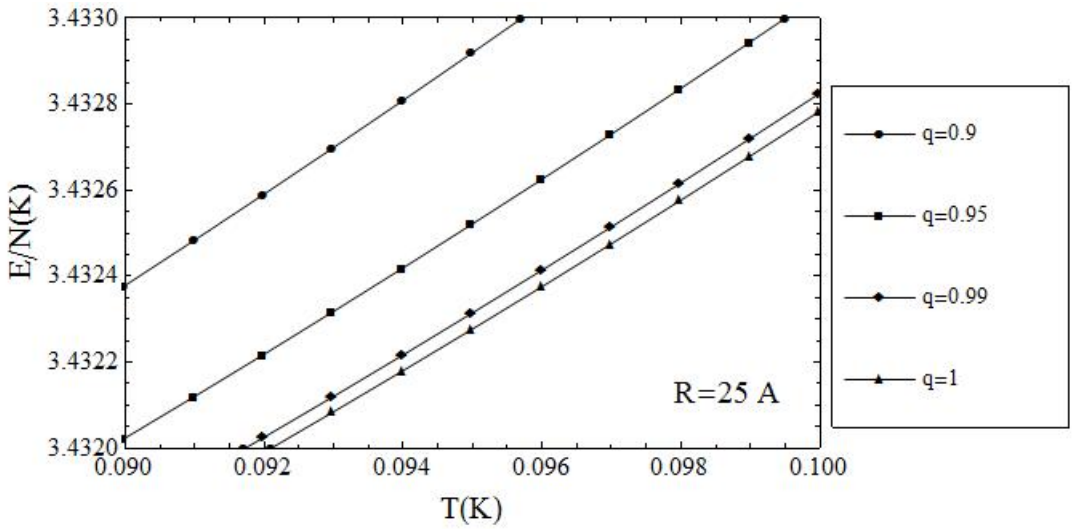


Рисунок 10б - Зависимость внутренней энергии газа Ферми, заключенного в сферу радиуса $R = 25\ \dot{A}$ от температуры при различных значениях параметра неэкстенсивности ($q \leq 1$).

Сравнение результатов вычисления энергии в зависимости от температуры систем со значениями параметра, лежащими в диапазоне $1 \leq q \leq 1.2$ не столь однозначно (см. рисунки 11а и 11б). До температуры $0.067K$ системы с большим отклонением параметра от единицы имеют большую энергию. На больших температурах зависимости пересекаются и системы имеют меньшую энергию по сравнению с идеальным газом.

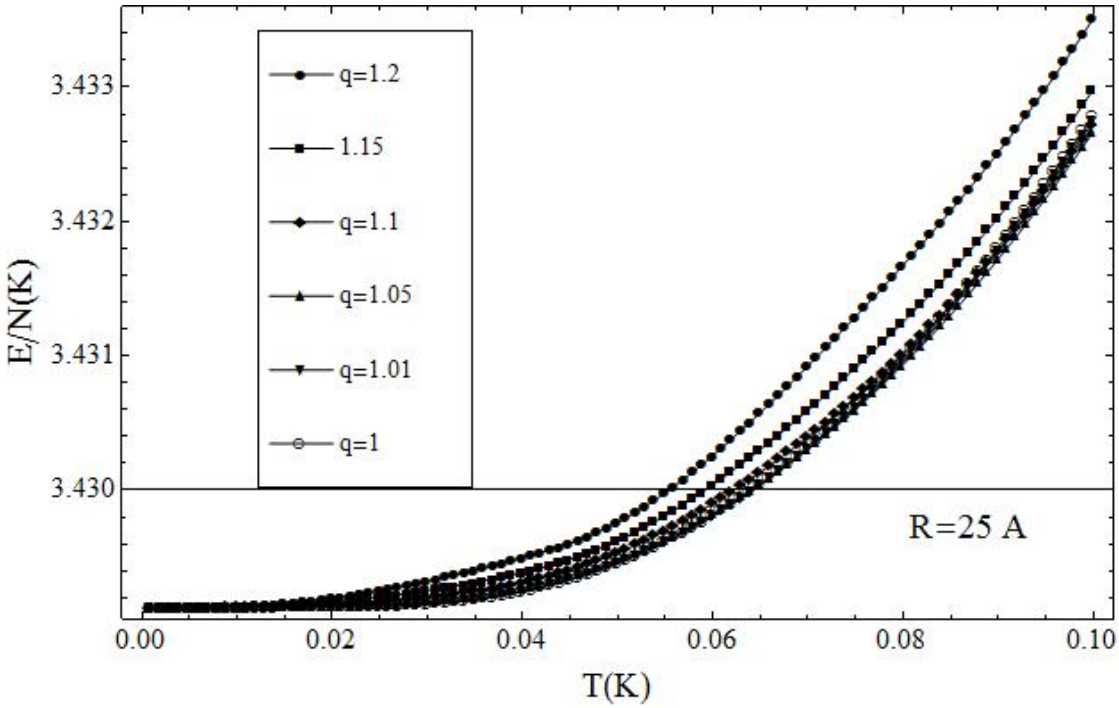


Рисунок 11а - Зависимость внутренней энергии газа Ферми, заключенного в сферу радиуса $R = 25\,\dot{A}$ от температуры при различных значениях параметра неэкстенсивности ($q \geq 1$).

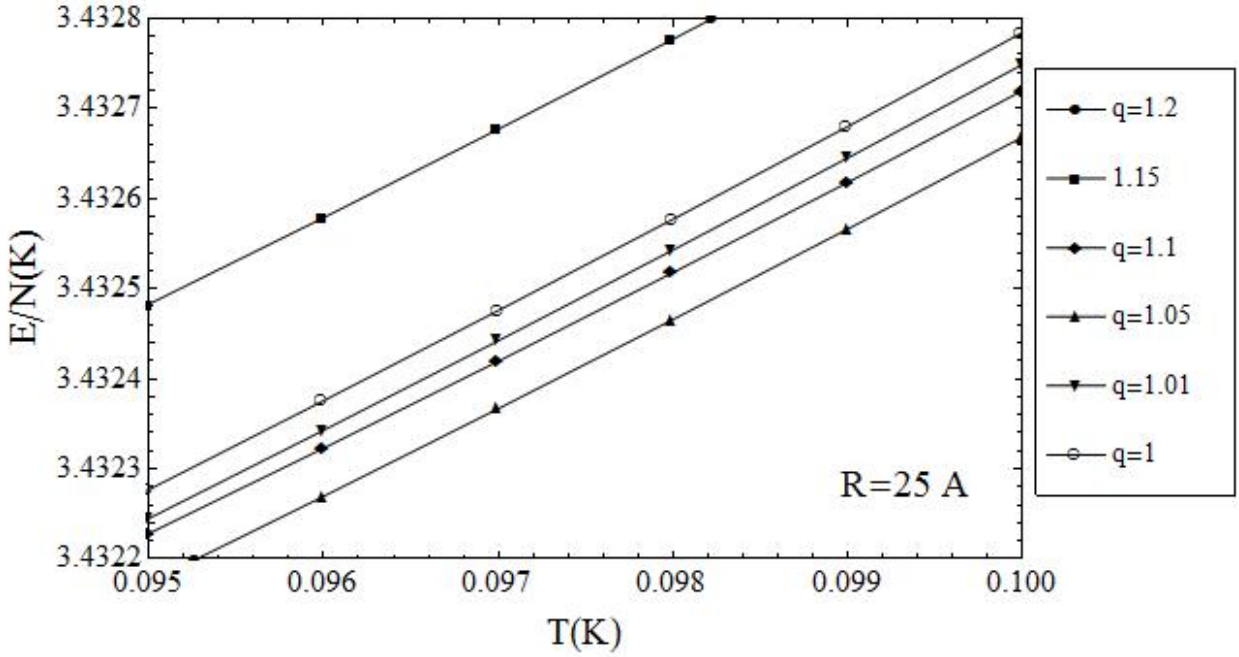


Рисунок 11б - Зависимость внутренней энергии газа Ферми, заключенного в сферу радиуса $R = 25\,\dot{A}$ от температуры при различных значениях параметра неэкстенсивности ($q \geq 1$).

Однако подобное поведение для сфер радиуса $50\,\dot{A}$ и $100\,\dot{A}$ не наблюдается: чем больше разница параметра $q$ от единицы, тем выше внутренняя энергия системы (см. рисунки 14, 15).

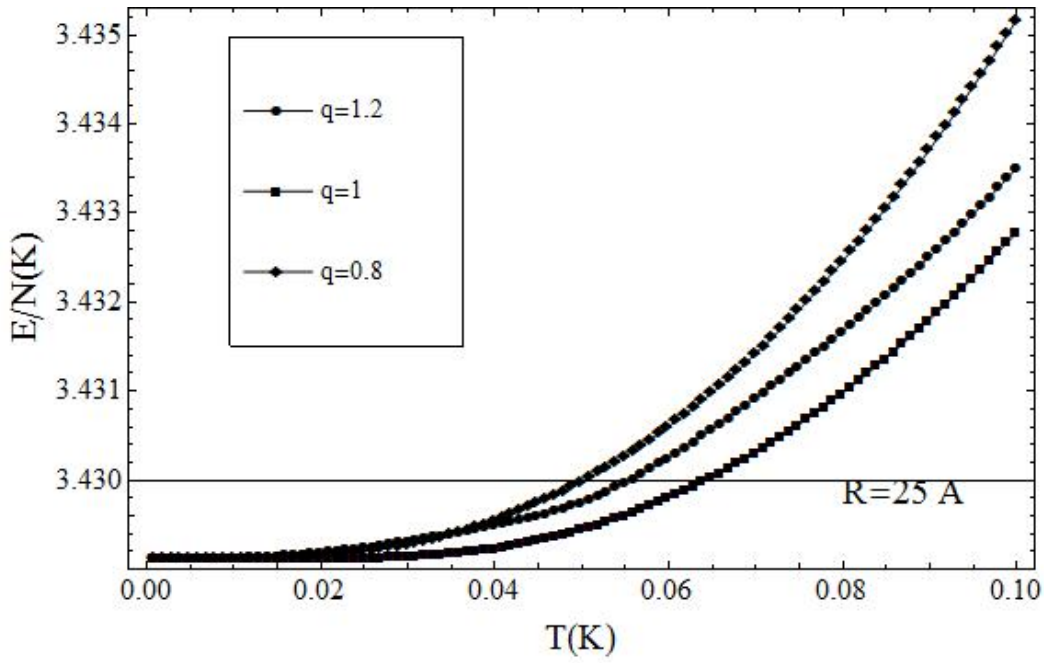


Рисунок 12 - Зависимость внутренней энергии газа Ферми, заключенного в сферу радиуса $R = 25\,\dot{A}$ для трех значений параметра неэкстенсивности $q = 0.8,\ q = 1.0,\ q = 1.2$.

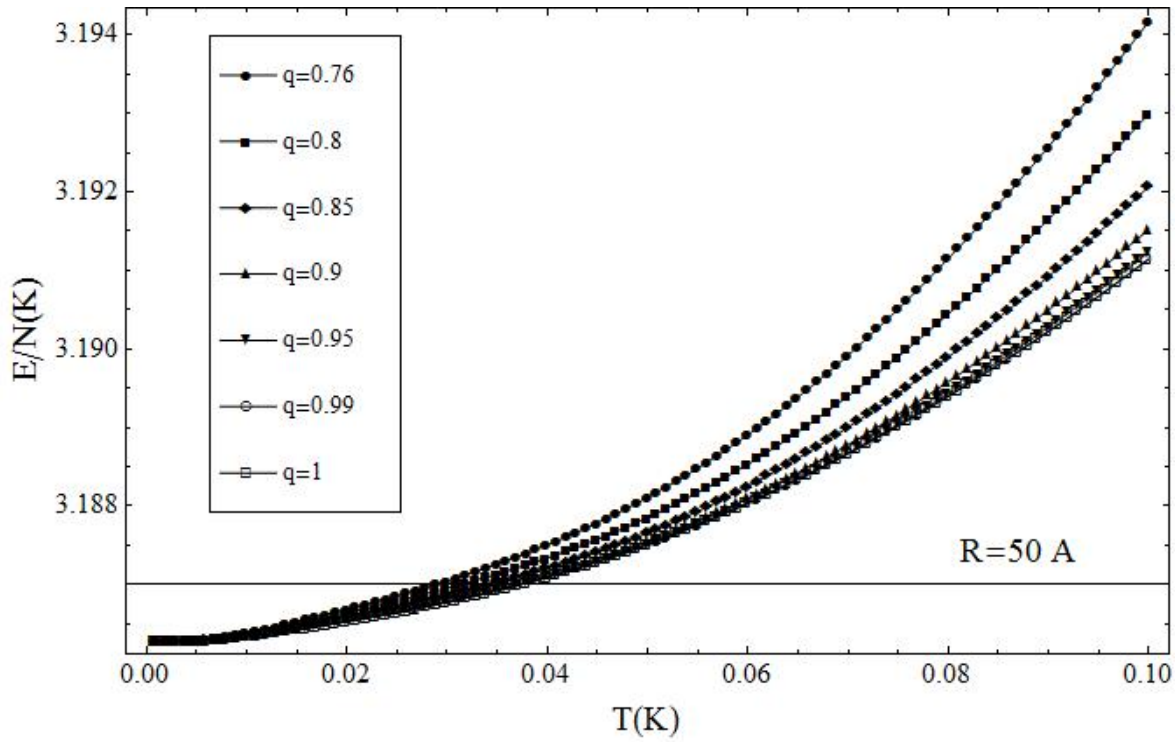


Рисунок 13 - Зависимость внутренней энергии газа Ферми, заключенного в сферу радиуса $R = 50\,\dot{A}$ от температуры при различных значениях параметра неэкстенсивности ($q \leq 1$).

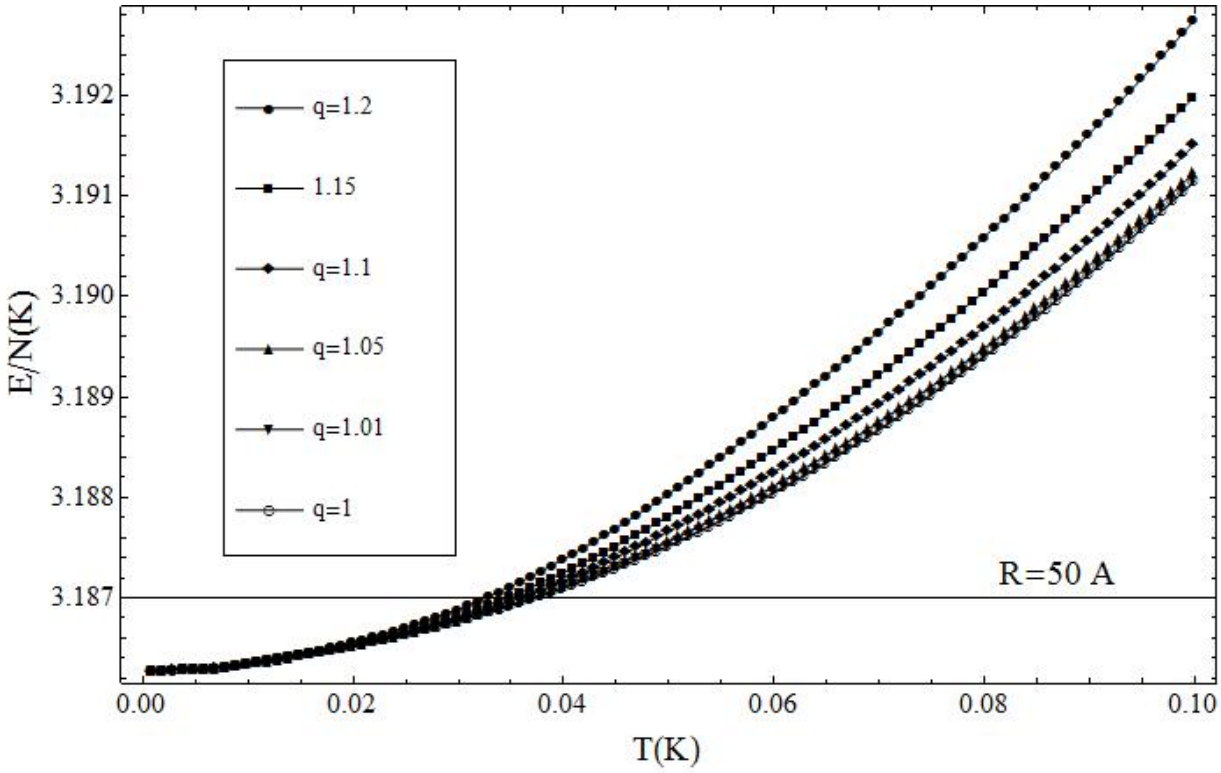


Рисунок 14а - Зависимость внутренней энергии газа Ферми, заключенного в сферу радиуса $R = 50\,\dot{A}$ от температуры при различных значениях параметра неэкстенсивности ($q \geq 1$).

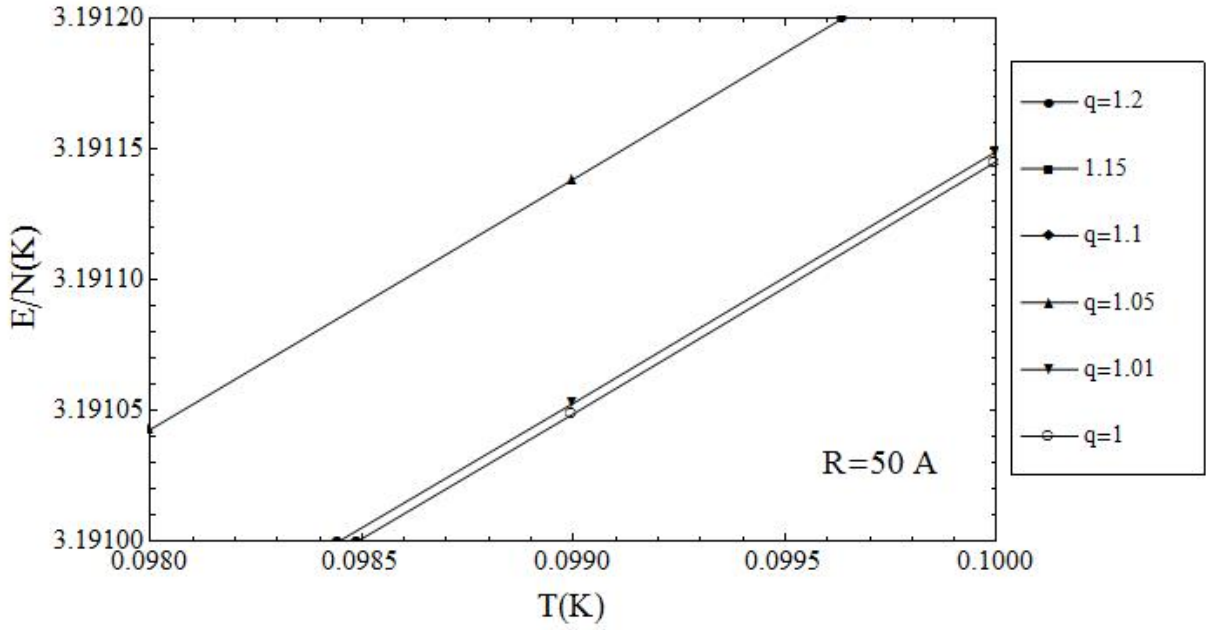


Рисунок 14б - Зависимость внутренней энергии газа Ферми, заключенного в сферу радиуса $R = 50\,\dot{A}$ от температуры при различных значениях параметра неэкстенсивности ($q \geq 1$).

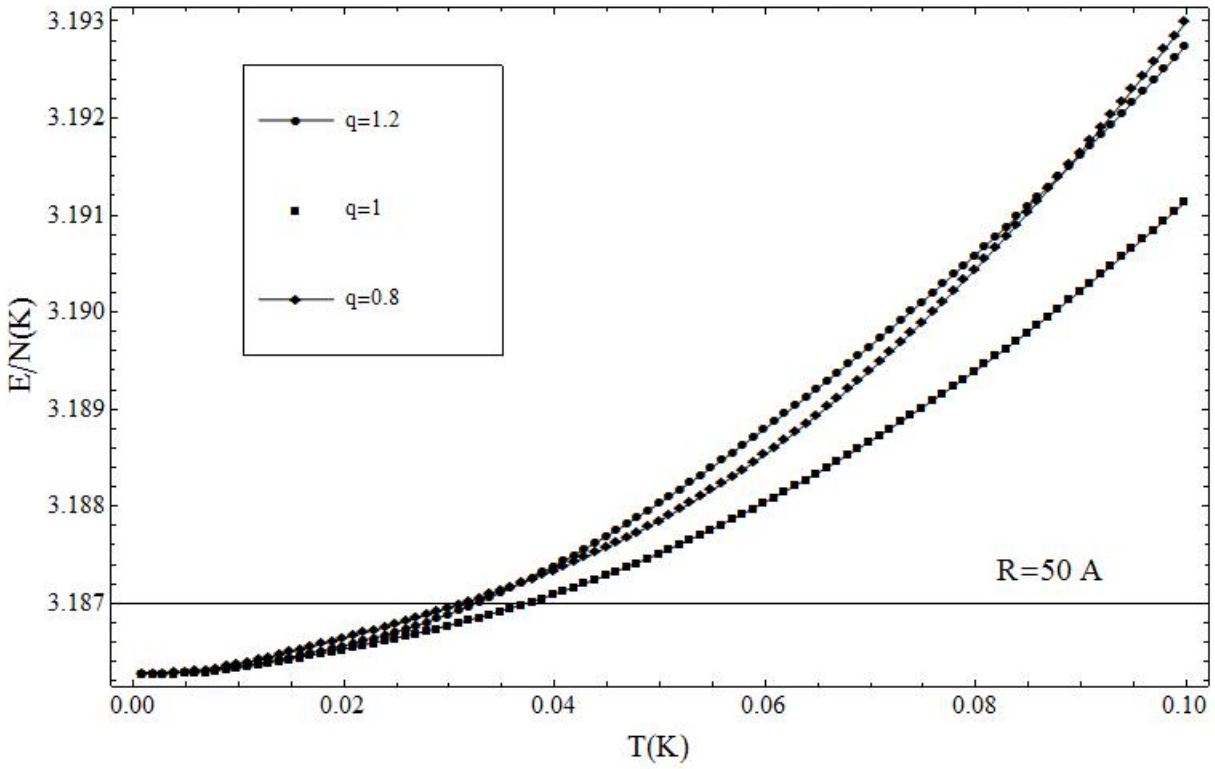


Рисунок 15 - Зависимость внутренней энергии газа Ферми, заключенного в сферу радиуса $R = 50\,\dot{A}$ для трех значений параметра неэкстенсивности $q = 0.8,\ q = 1.0,\ q = 1.2$.

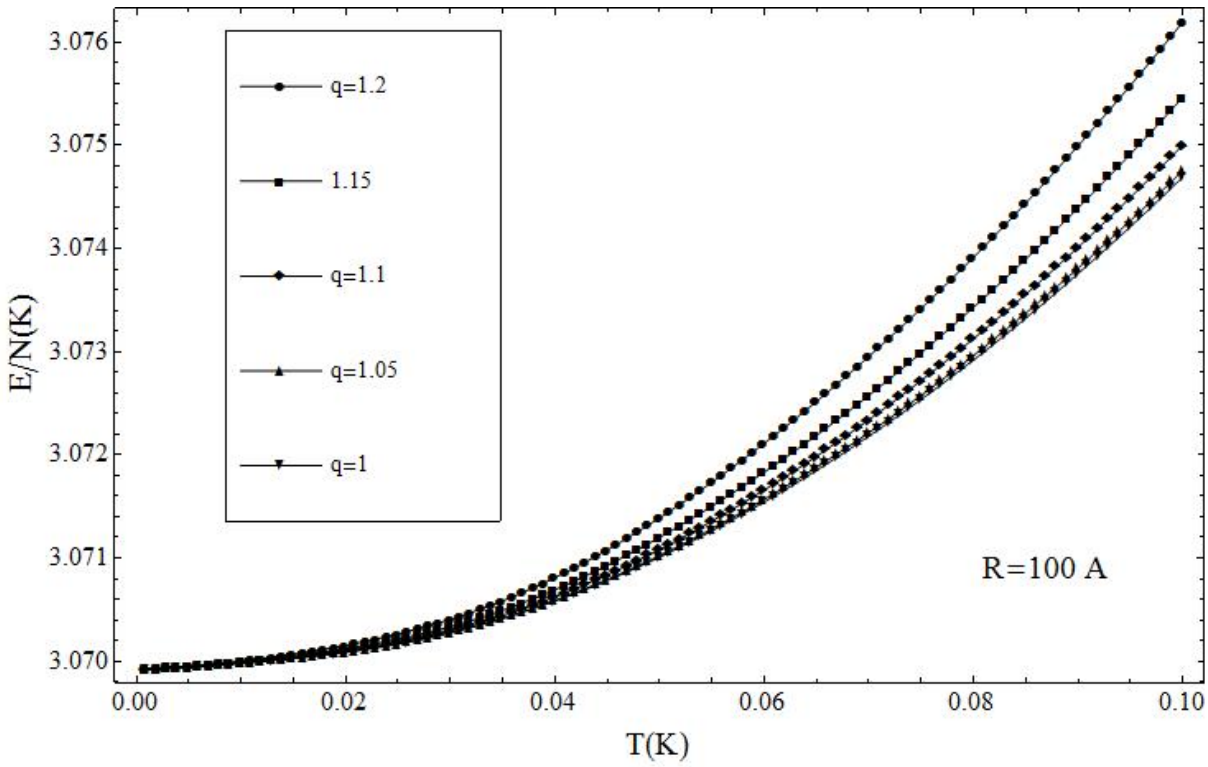


Рисунок 16 - Зависимость внутренней энергии газа Ферми, заключенного в сферу радиуса $R = 100\ \dot{A}$ от температуры при различных значениях параметра неэкстенсивности ($q \geq 1$).

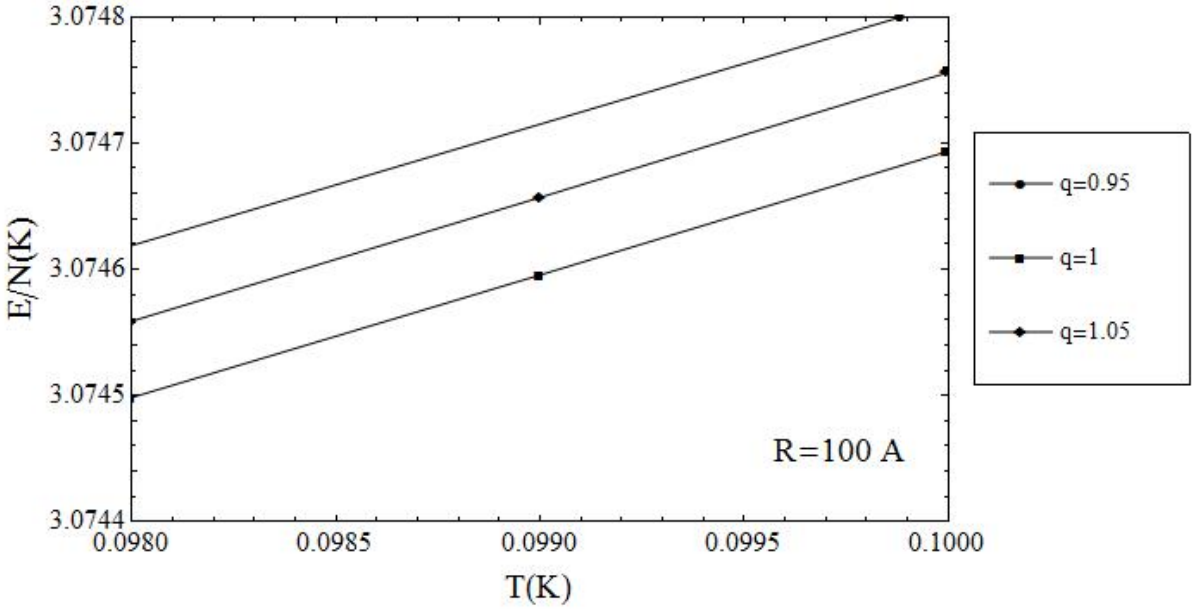


Рисунок 17 - Зависимость внутренней энергии газа Ферми, заключенного в сферу радиуса $R = 100\ \dot{A}$ для трех значений параметра неэкстенсивности $q = 0.95,\ q = 1.0,\ q = 1.05$.

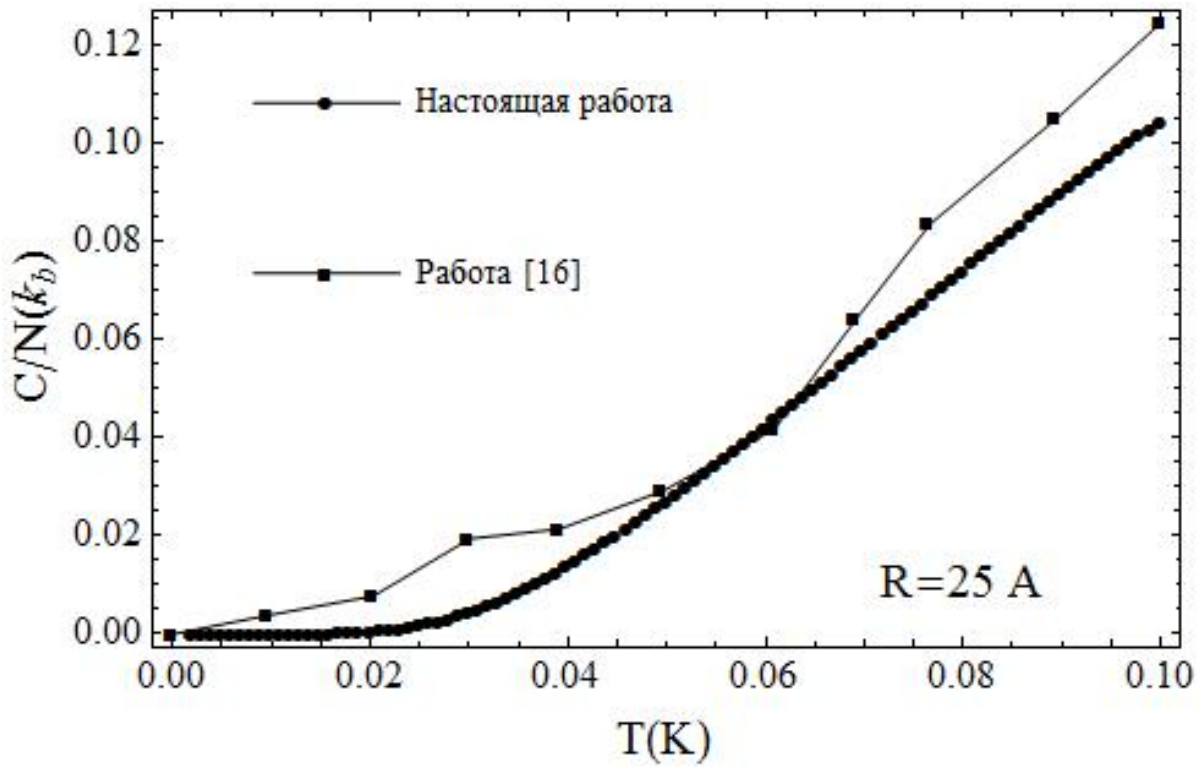


Рисунок 18 - Сравнение результатов работы [16] на примере зависимости теплоемкости на одну частицу от температуры для системы газа Ферми, заключенного в сферу радиуса $R = 25\,\dot{A}$.

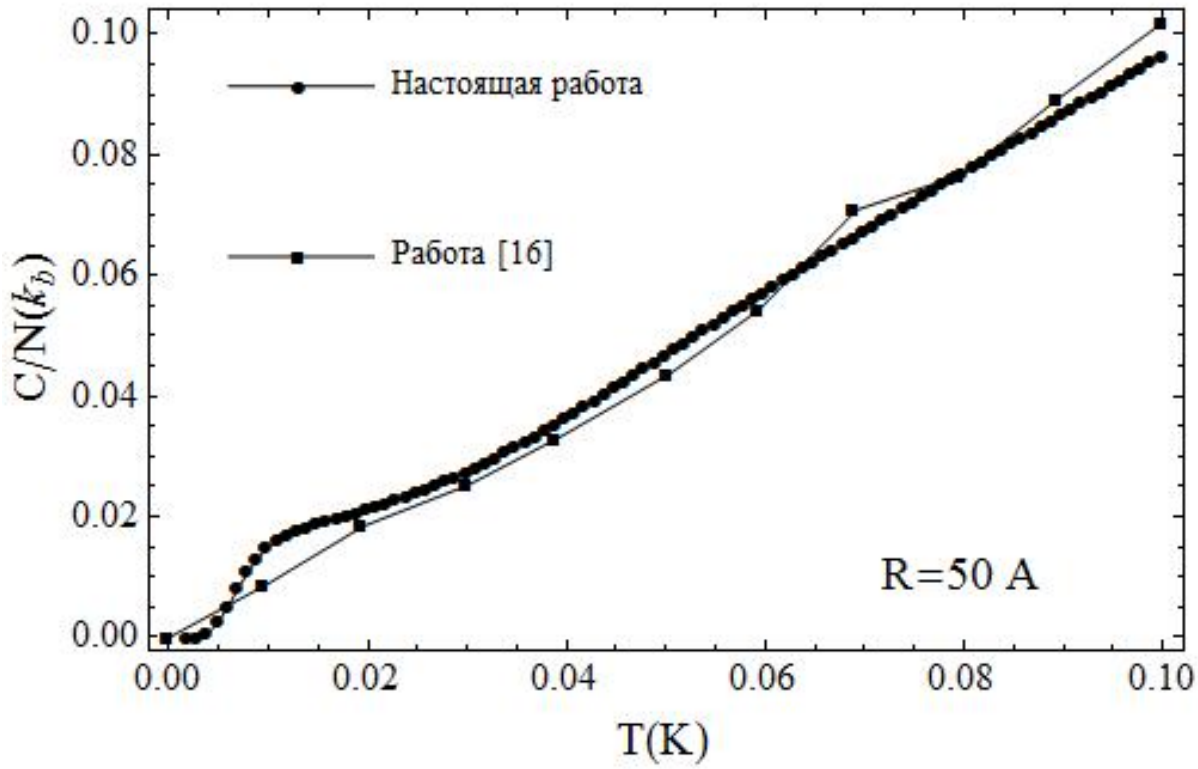


Рисунок 19 - Сравнение результатов работы [16] на примере зависимости теплоемкости на одну частицу от температуры для системы газа Ферми, заключенного в сферу радиуса $R = 50\,\dot{A}$.

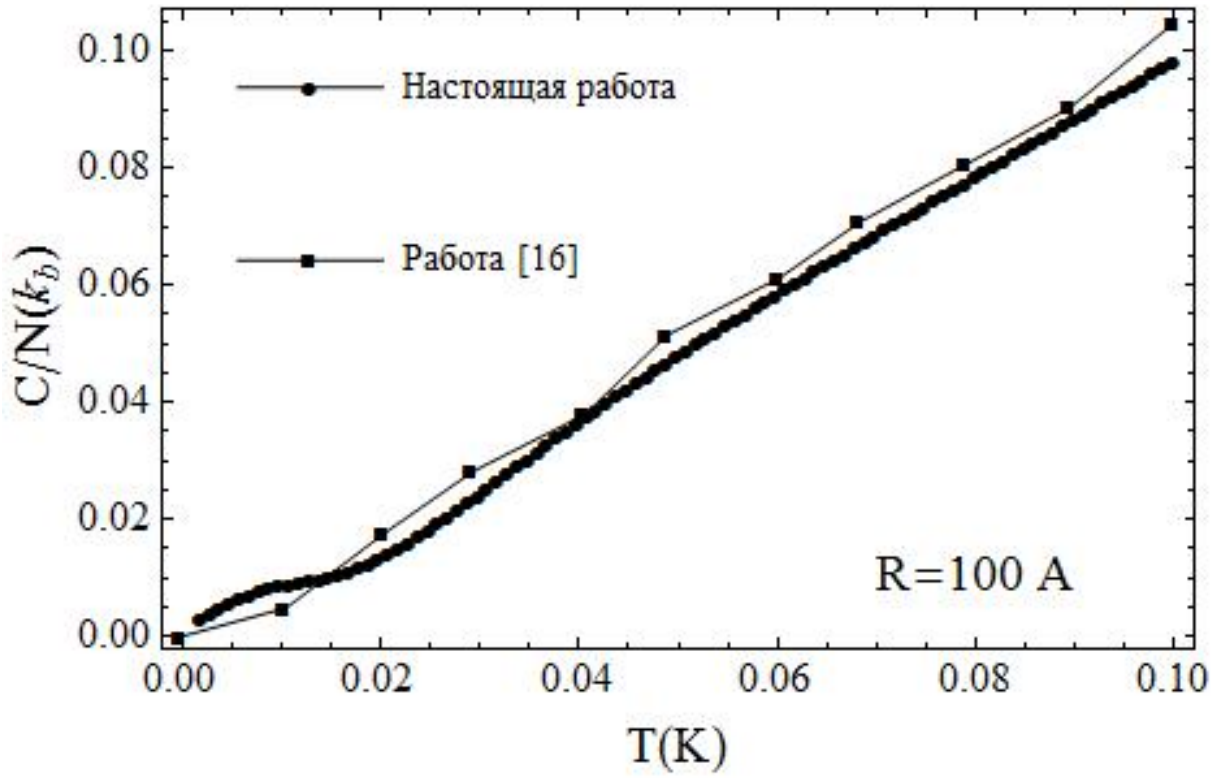


Рисунок 20 - Сравнение результатов работы [16] на примере зависимости теплоемкости на одну частицу от температуры для системы газа Ферми, заключенного в сферу радиуса $R = 100\,\dot{A}$.

На рисунках 21-25 представлены зависимости теплоемкости на одну частицу от температуры для сфер разного радиуса и параметра неэкстенсивности.

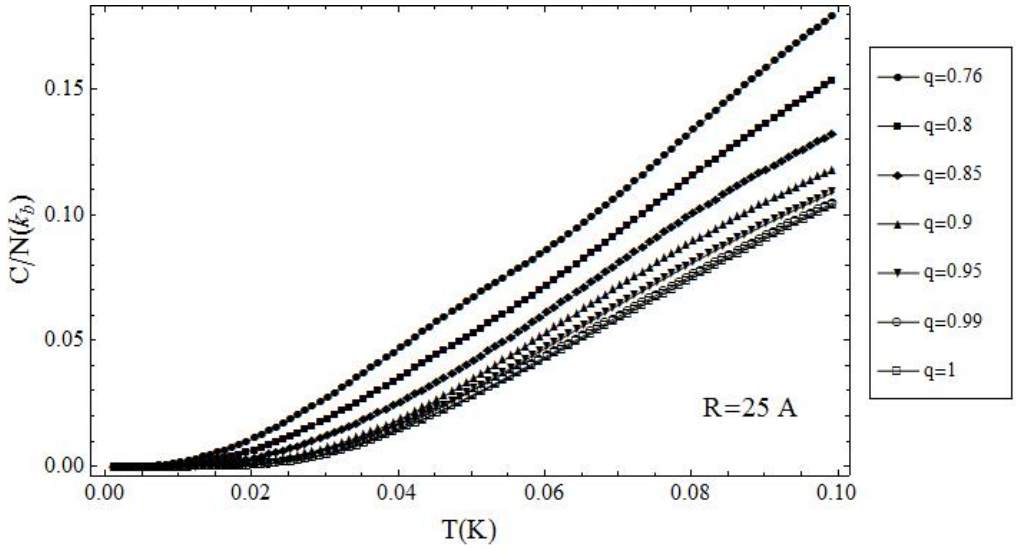


Рисунок 21 - Зависимость теплоемкости на одну частицу газа Ферми, заключенного в сферу радиуса $R = 25\,\dot{A}$ от температуры при различных значениях параметра неэкстенсивности ($q \leq 1$).

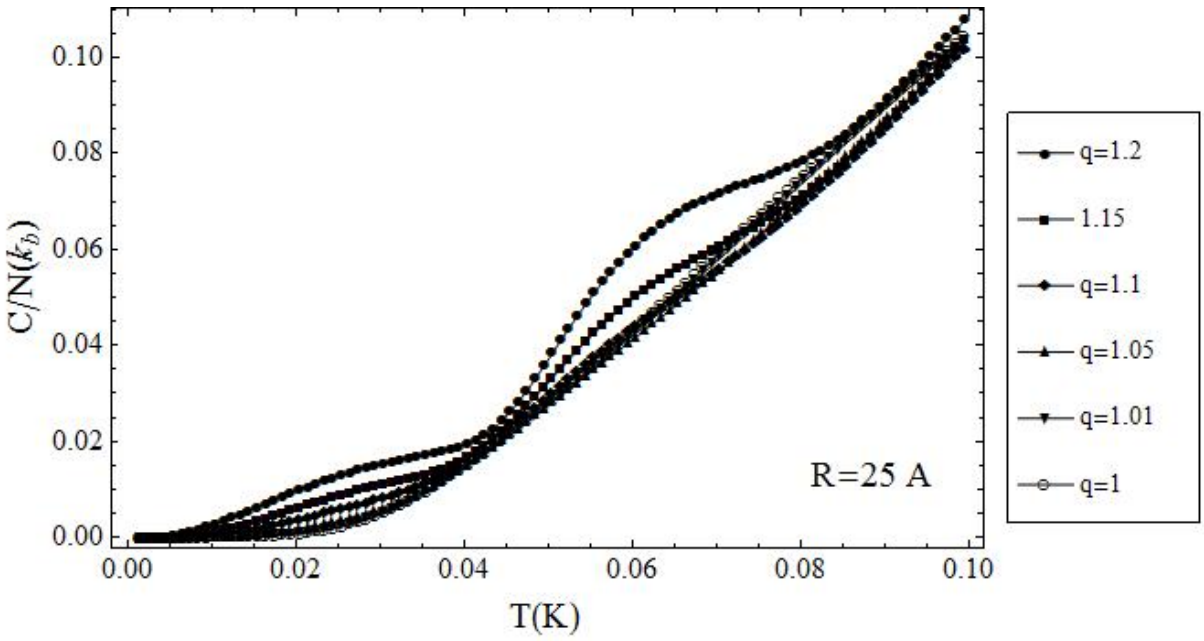


Рисунок 22 - Зависимость теплоемкости на одну частицу газа Ферми, заключенного в сферу радиуса $R = 25\,\dot{A}$ от температуры при различных значениях параметра неэкстенсивности ($q \geq 1$).

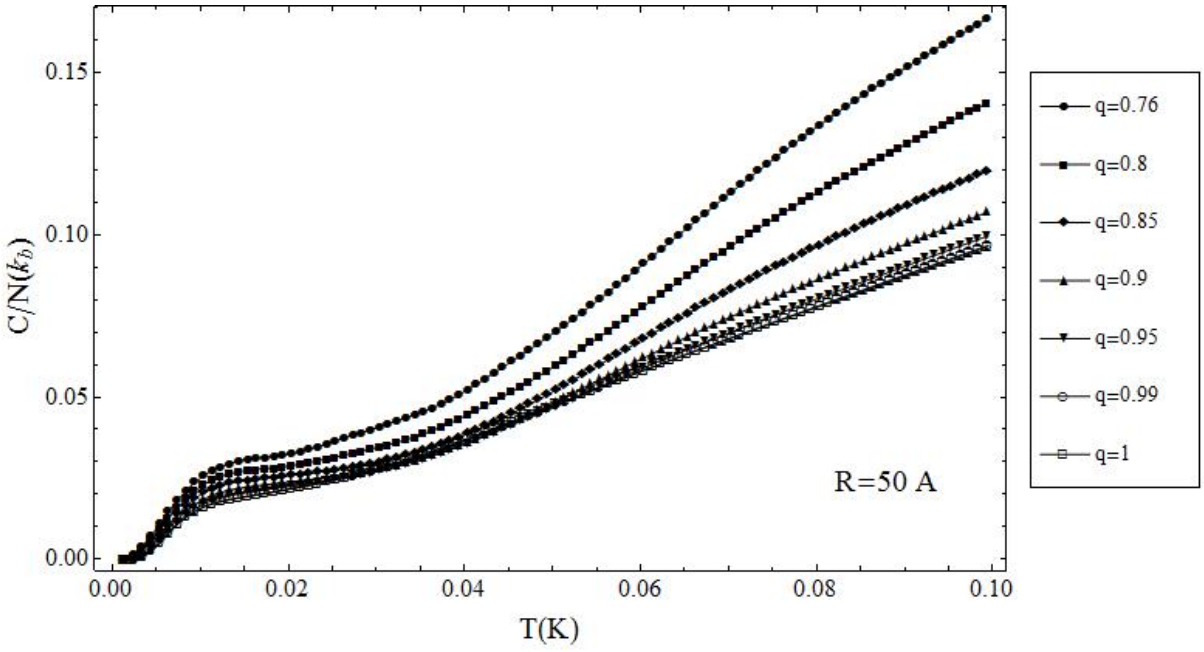


Рисунок 23 - Зависимость теплоемкости на одну частицу газа Ферми, заключенного в сферу радиуса $R = 50\,\dot{A}$ от температуры при различных значениях параметра неэкстенсивности ($q \leq 1$).

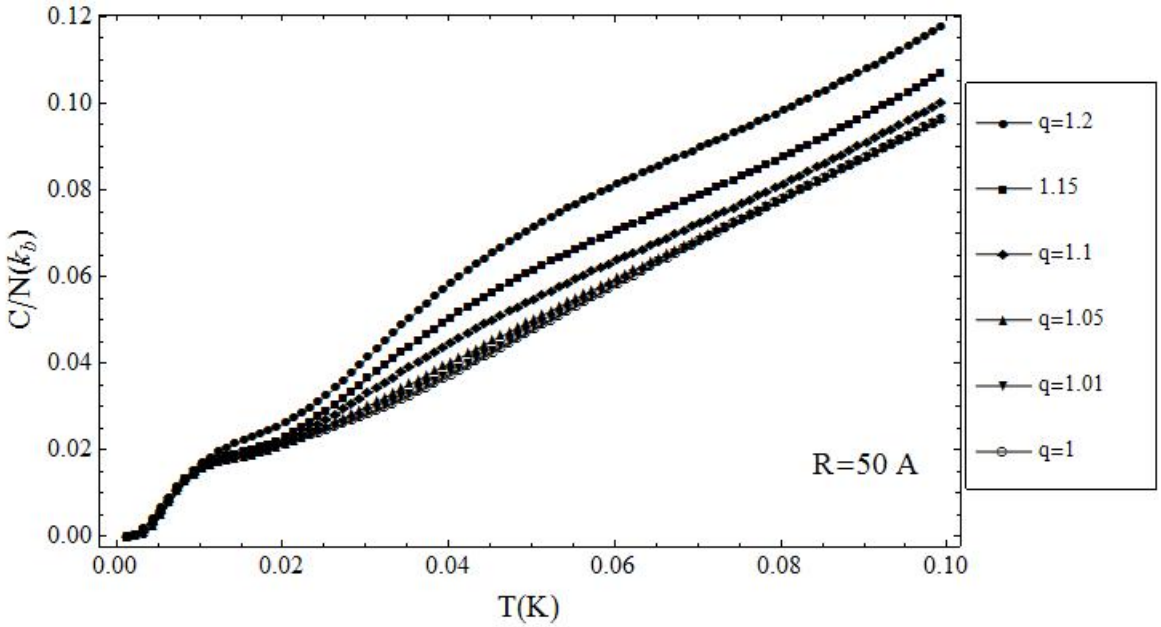


Рисунок 24 - Зависимость теплоемкости на одну частицу газа Ферми, заключенного в сферу радиуса $R = 50\,\dot{A}$ от температуры при различных значениях параметра неэкстенсивности ($q \geq 1$).

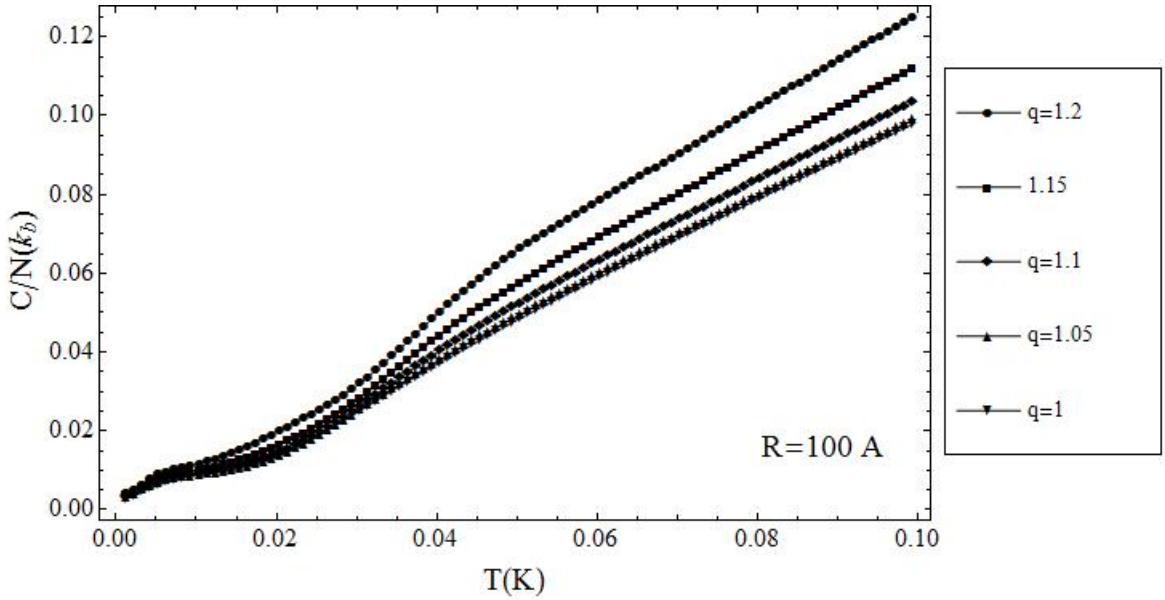


Рисунок 25 - Зависимость теплоемкости на одну частицу газа Ферми, заключенного в сферу радиуса $R = 100\,\dot{A}$ от температуры при различных значениях параметра неэкстенсивности ($q \geq 1$).

На рисунке 26 представлены зависимости осцилляций магнитной восприимчивости систем с разным значением параметра неэкстенсивности. Как можно видеть, отклонения параметра $q$ от единицы вносят асимметрию в пики

магнитной восприимчивости, что является новым эффектом по сравнению с системой невзаимодействующих Ферми-частиц и может служить экспериментальным тестом для апробации предложенной теоретической модели.

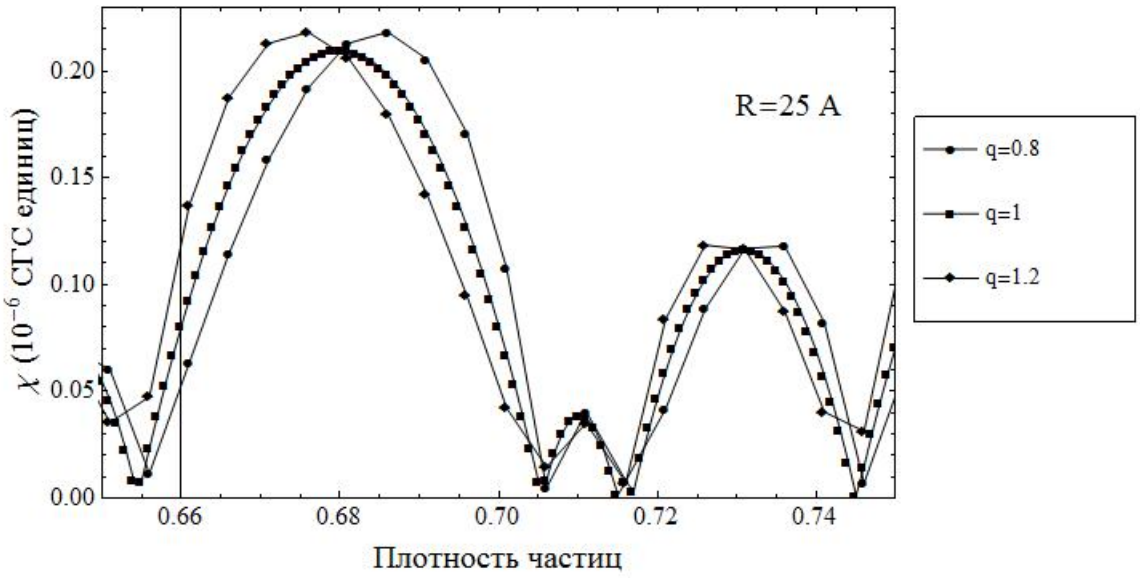


Рисунок 26 - Зависимость магнитной восприимчивости от плотности частиц газа Ферми, заключенного в сферу радиуса $R = 25\,\dot{A}$ при $T = 0.01\,K$ для различных значений параметра неэкстенсивности $q = 0.8,\ q = 1,\ q = 1.2$.

***Выводы***

Результаты проведенных на данном этапе работ можно подытожить следующим образом:

- На предыдущих этапах НИР была предложена теоретическая модель на основе экстенсивной статистики для наноскопических капель бозе-частиц. На данном этапе разработана теоретическая модель описания сильно-коррелированных систем примере наноскопических Ферми-систем с использованием неэкстенсивного распределения Ферми-Дирака.

- Исследованы температурные зависимости внутренней энергии, теплоемкости при различных значениях размера ограниченной геометрии и параметра неэкстенсивности q, соответствующих как притяжению, так и отталкиванию между ферми-частицами. Обнаружены весьма существенные отклонения от подобных зависимостей для идеального Ферми-газа даже при сравнительно небольших отклонениях параметра неэкстенсивности от единицы.

- Обнаружено появление асимметрии в предсказанных ранее для идеальных Ферми-систем осцилляций магнитной восприимчивости в зависимости плотности числа частиц в системе, что может служить методом для экспериментального установления значения параметра неэкстенсивности q.

# 2. Исследование проявления эффекта нелинейно-оптического ограничения в средах с наночастицами меди, золота и серебра в широком спектральном диапазоне

## *2.1 Нелинейно-оптическое поглощение кварцевого стекла с ионно-синтезированными наночастицами меди в спектральной области вблизи полосы плазмонного поглощения*

Пути развития и совершенствования элементной базы современной электроники определяются поиском и разработкой новых фотонных материалов, созданием на их основе комбинированных быстродействующих оптоэлектронных устройств. Для решения данного спектра задач являются перспективными композиционные материалы на основе оптически-прозрачных диэлектриков, содержащих металлические наночастицы (МН). Такие среды могут быть использованы в устройствах управления оптическими сигналами например, в диэлектрических волноводах, выполняя роль ультрабыстрых нелинейно-оптических переключателей, модуляторов светового сигнала и оптических ограничителей [17]. Несмотря на многочисленные исследования МН, все еще остаются невыясненными ряд фундаментальных вопросов о природе нелинейно-оптических явлений. Также актуальными являются задачи, связанные с разработкой эффективных методов синтеза материалов с МН и оптимизацией свойств данных композитов.

Два десятилетия назад ионная имплантация как метод синтеза МН в диэлектриках впервые был применен для создания новых нелинейно-оптических материалов. Первая статья, посвященная исследованию нелинейно-оптических свойств диэлектрических материалов с ионно-синтезированными МН была опубликована в 1991 году [18]. В данной работе исследовались наночастицы Au в кварцевом стекле. На длине волны 532 нм, вблизи максимума плазмонного поглощения данных наночастиц (525 нм), было

зафиксировано гигантское значение нелинейной восприимчивости $\chi^{(3)} \sim 10^{-7}$ ед. СГСЭ. Нелинейный эффект такого же порядка наблюдается на длине волны 532 нм в образцах силикатного стекла с имплантированными наночастицами Cu – $Re\chi^{(3)}=1.3x10^{-7}$ ед. СГСЭ. Приведенные значения, измеренные с помощью наносекундного лазера, на 5 порядков выше, чем для стандартного нелинейного вещества $CS_2$, для которого $Re\chi^{(3)}\sim10^{-12}$ ед. СГСЭ. Исследования нелинейно-оптических свойств материалов с металлическими наночастицами также были продолжены на материалах $Cu:SiO_2$, $Ag:SiO_2$ и $Au:SiO_2$ в различных спектральных областях в пикосекундном временном диапазоне [19-23].

В общем случае, нелинейные оптические свойства МН зависят от множества параметров: размера и формы наночастиц, распределения наночастиц по размерам, фактора заполнения, свойств диэлектрической матрицы и т.д. При различных условиях синтеза композитов с МН, на основе одной и той же матрицы из кварцевого стекла, могут наблюдаться различные нелинейно-оптические свойства [23, 24]. В настоящем разделе приводятся результаты исследований нелинейного с ионно-синтезированными наночастицами Cu в широком спектральном диапазоне вблизи области плазмонного поглощения при наносекундной длительности зондирующего излучения.

В качестве объекта исследования был выбран композитный материал на основе кварцевого стекла с наночастицами меди, синтезированными методом ионной имплантации на ускорителе Wikham (Sussex University, UK). Имплантация проводилась однозарядными ионами меди с энергией 160 кэВ и дозой $8\cdot10^{16}$ ион/см$^2$ при плотности тока в ионном пучке 10 мкА/см$^2$. Толщина имплантированного слоя, содержащего наночастицы меди, составляет порядка 100 нм, при среднем размере частиц ~5 нм [25]. Спектры пропускания $SiO_2$:Cu и исходной матрицы $SiO_2$ (Рис. 27) были измерены на двухлучевом спектрофотометре SPECORD M 40. Полоса поглощения имплантированного стекла с максимумом на длине волны 560 нм соответствует поверхностному плазмонному резонансу (ППР) наночастиц меди [26].

Для измерения нелинейно-оптического поглощения кварцевого стекла с МН был использован метод z-сканирования, физические принципы которого подробно описаны в работе [27]. Блок-схема установки представлена на Рис. 28. Данный метод позволяет независимо определять нелинейный показатель преломления и коэффициент нелинейного поглощения. В экспериментах в качестве источника зондирующего излучения использовались перестраиваемый лазер на кристалле $Al_2O_3:Ti^{3+}$ Solar LS LX325 и лазер на красителях. После модернизации оптических схем лазеров удалось получить профиль распределения интенсивности излучения в дальней зоне близкий к гауссову. Длительность лазерных импульсов на полувысоте измерялась при помощи быстродействующего фотодетектора и составила 3-6 нс для лазера на красителях, 10 - 30 нс для лазера на кристалле $Al_2O_3:Ti^{3+}$.

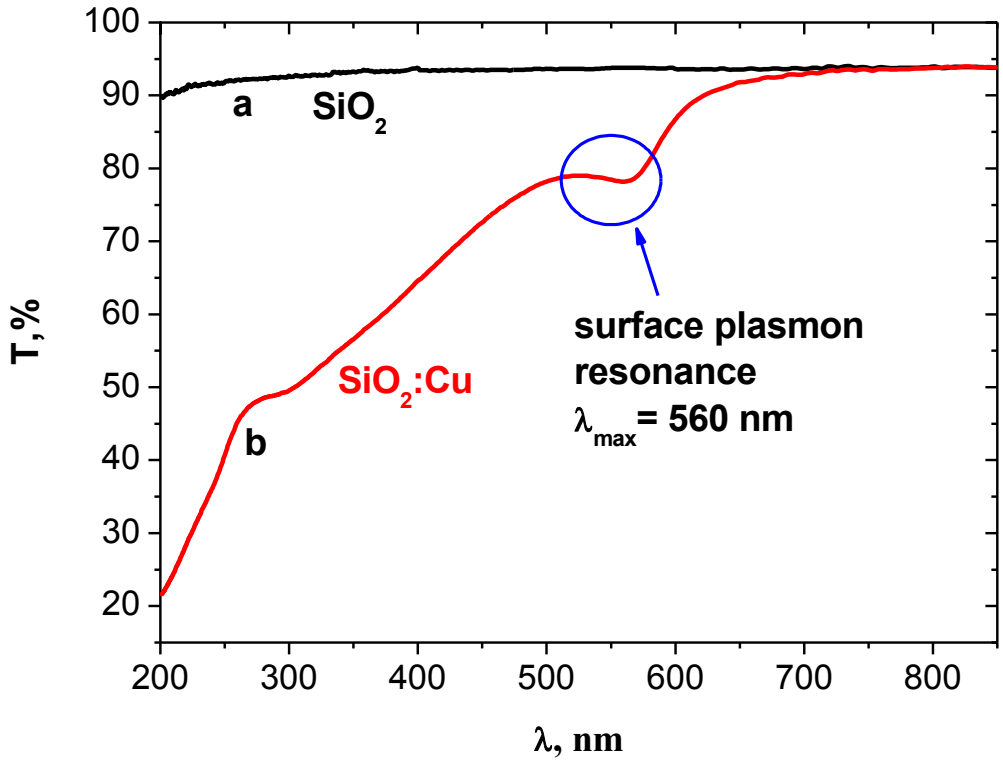


Рисунок 27 - Спектры пропускания a - $SiO_2$ (a), b - $SiO_2$:Cu.

Лазерный пучок фокусировался линзой с фокусным расстоянием 18 см. Радиус перетяжки в фокусе линзы составлял 10 - 15 мкм. Образец располагался на

трансляторе с шаговым двигателем. Сигналы с фотодиодов оцифровывались с помощью 14-ти битного аналогово-цифрового преобразователя. Величина нормированного пропускания определялась как отношение амплитуды сигнала фотодиода 2 к сигналу фотодиода 1 в каждом импульсе и усреднялась по 300-500 импульсам для данного положения образца z. Полученная зависимость нормированного пропускания *T(z)* строилась как функция положения образца относительно фокуса линзы. Для уменьшения влияния тепловых эффектов частота повторения импульсов не превышала 10 Гц.

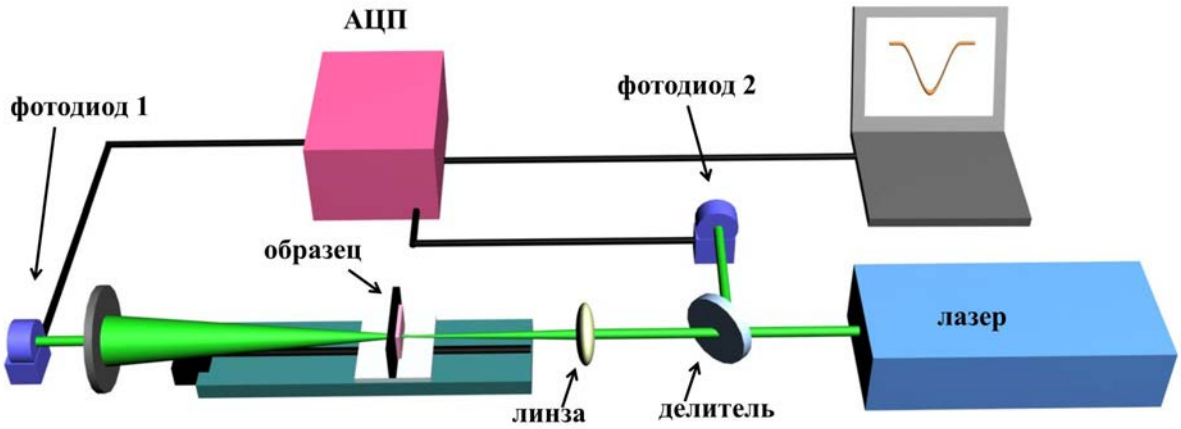


Рисунок 28 - Блок-схема установки для измерения нелинейно оптических характеристик методом z-сканирования.

Измерения нелинейного поглощения кварцевого стекла с наночастицами меди проводились в спектральной области 450-585 нм. В зависимости от длины волны лазера, наблюдалось либо нелинейное поглощение, либо нелинейное просветление. На рисунке 29 представлены результаты измерений *T(z)* данного образца на двух длинах волн 510 и 560 нм, где значения соответствующих нелинейных коэффициентов максимальны. Необходимо отметить, что вид кривой пропускания, подобный представленному на рисунке 29, может быть обусловлен оптическим пробоем образца, что является результатом перегрева и последующим разрушением МН под действием лазерного излучения. Однако из эксперимента было определено, что величина порога лазерного разрушения

образца в данной установке ~ 4 мкДж. По этой причине все измерения производились при меньших энергиях лазерного излучения.

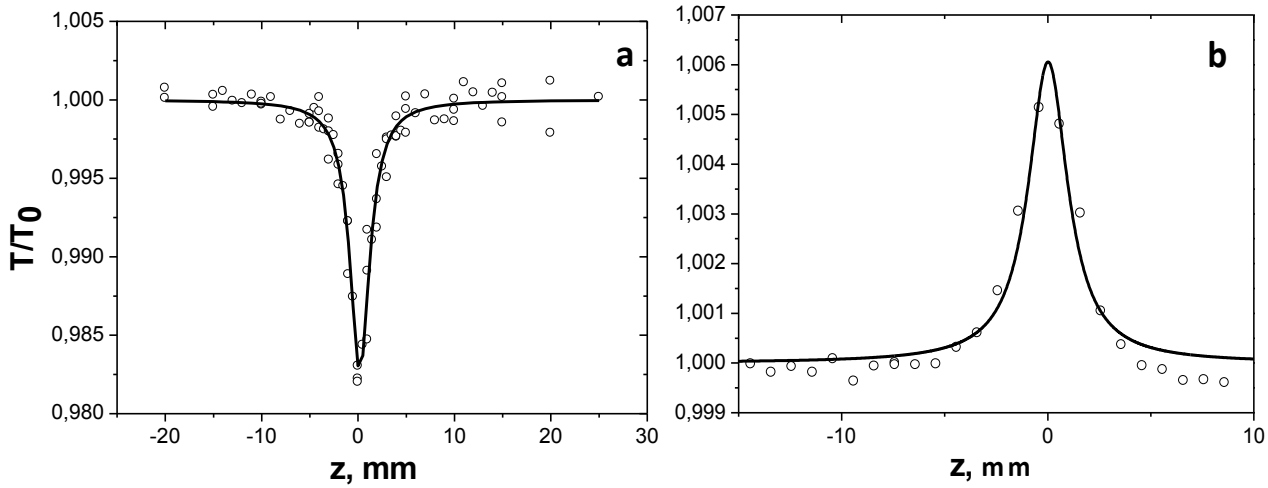


Рисунок 29 - Экспериментальные зависимости нормированного пропускания $SiO_2$ с наночастицами меди от положения образца относительно фокуса линзы (o) и результаты их аппроксимации данных по формуле (5) : a – λ=510 нм, b- λ=560 нм.

Коэффициент поглощения образца при наличии только нелинейного поглощения может быть записан как:

$$\alpha_{RSA}(I) = \alpha_1 + \beta_1 I, \tag{2.1}$$

если наблюдается только нелинейное просветление:

$$\alpha_{SA}(I) = \frac{\alpha_2}{1 + I/I_s}, \tag{2.2}$$

где $\alpha_i$ –коэффициент линейного поглощения, $I$ – интенсивность лазерного излучения, коэффициент нелинейного поглощения $\beta_1 > 0$, $I_s$ – интенсивность насыщения. Если эффект нелинейного просветления мал, что соответствует условию $I << I_s$, то коэффициент нелинейного поглощения (2.2) может быть представлен в виде:

$$\alpha_{SA}(I) = \alpha_2 - \alpha_2 I/I_s = \alpha_2 + \beta_2 I, \text{ где } \beta_2 = -\alpha_2/I_s < 0. \tag{2.3}$$

Необходимо отметить, что именно такая ситуация наблюдается для исследуемого образца (Рис. 29b), из рисунка видно, что изменение нормированного пропускания составляет менее 1%.

Таким образом, в случае малой нелинейности, выражения для коэффициентов поглощения, как в случае поглощения, так и в случае просветления совпадают, отличаясь только знаком $\beta_i$.

В общем случае, принимая во внимание уравнения (2.1) и (2.3), зависимость нормированного пропускания от положения образца при измерениях методом z-сканирования может быть получена из решения уравнения [27]:

$$dI / dz' = -(\alpha + \beta I) I, \tag{2.4}$$

где $z'$ - глубина распространения в образце, $\alpha$ и $\beta$ – линейный и нелинейный коэффициенты поглощения соответственно, учитывающие все возможные механизмы поглощения на данной длине волны. Для гауссова пучка зависимость $T(z)$ дается выражением:

$$T(z) = 1 - \frac{I_0' L_{eff} \beta}{1 + z^2 / z_0^2}, \tag{2.5}$$

где $I_0'$ - максимальная интенсивность лазерного пучка на его оси в перетяжке, $L_{eff}$ – эффективная толщина слоя наночастиц, $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ (для исследуемого образца $L \cong 100$ нм); $z_0$ – дифракционная длина. Значение $I_0' L_{eff}$ определяется выражением:

$$I_0' L_{eff} = 1 - \frac{(1 - e^{\alpha L}) E}{\alpha \pi^{3/2} \sqrt{2} \omega_0^2 \tau}, \tag{2.6}$$

где $E$ – энергия лазерного импульса, $\tau$ – длительность импульса лазера, $\omega_0$ – размер перетяжки лазерного пучка.

Как уже было отмечено ранее, для исследуемого образца Cu:$SiO_2$ наблюдается нелинейное просветление и нелинейное поглощение в зависимости от длины волны зондирующего излучения. Таким образом, коэффициент нелинейного поглощения определяется двумя вкладами, соответствующими насыщению поглощения и нелинейному поглощению.

Оптические свойства благородных металлов определяются переходами электронов из локализованных *d*-состояний в состояния *s-p* зоны проводимости, *d*-зоны находятся на 2 – 5 eV ниже уровня Ферми для всех значений волнового вектора (Рис. 30). Поглощение, обусловленное

электронными переходами между *d*-зонами и зоной проводимости наблюдается если энергия фотона больше энергетического зазора в *X*-точке зоны Бриллюена, энергетический порог для таких переходов составляет 2.15 eV для меди, 2.4 eV для золота и 4 eV для серебра [28].

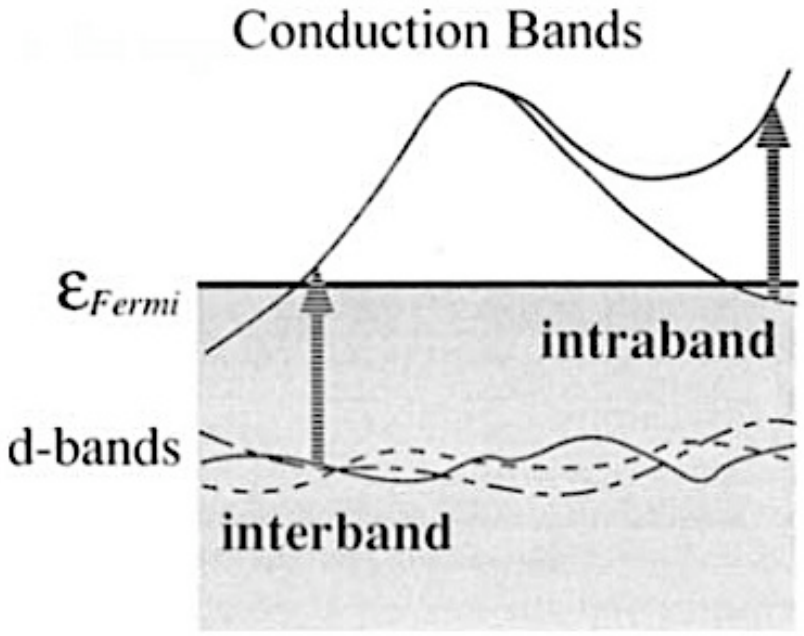


Рисунок 30 - Схематичное представление межзонных (*d*-зона – зона проводимости) и внутризонных переходов для благородных металлов

Спектр пропускания, представленный на Рис. 27, в спектральной области 400 – 700 нм обусловлен межзонными переходами из *d*-зоны и ППР наночастиц меди. Коэффициент нелинейного поглощения $\beta$ определялся путем аппроксимации измеренных зависимостей нормированного пропускания от положения образца выражением (2.5) с учетом (2.6). Коэффициент линейного поглощения $\alpha$ определялся по спектру пропускания (Рис. 27). Результаты обработки экспериментальных данных представлены на Рис. 31.

Как видно из Рис. 5, нелинейное поглощение преобладает в диапазоне длин волн 450-540 нм, коэффициент нелинейного поглощения становится отрицательным в области 550-585 нм, что характерно для эффекта нелинейного просветления. Необходимо подчеркнуть, что оба эффекта одновременно учитываются в коэффициенте нелинейного поглощения (см. выражение (2.4)),

их разделить в случае малой нелинейности и оценить вклад каждого из них в отдельности не представляется возможным.

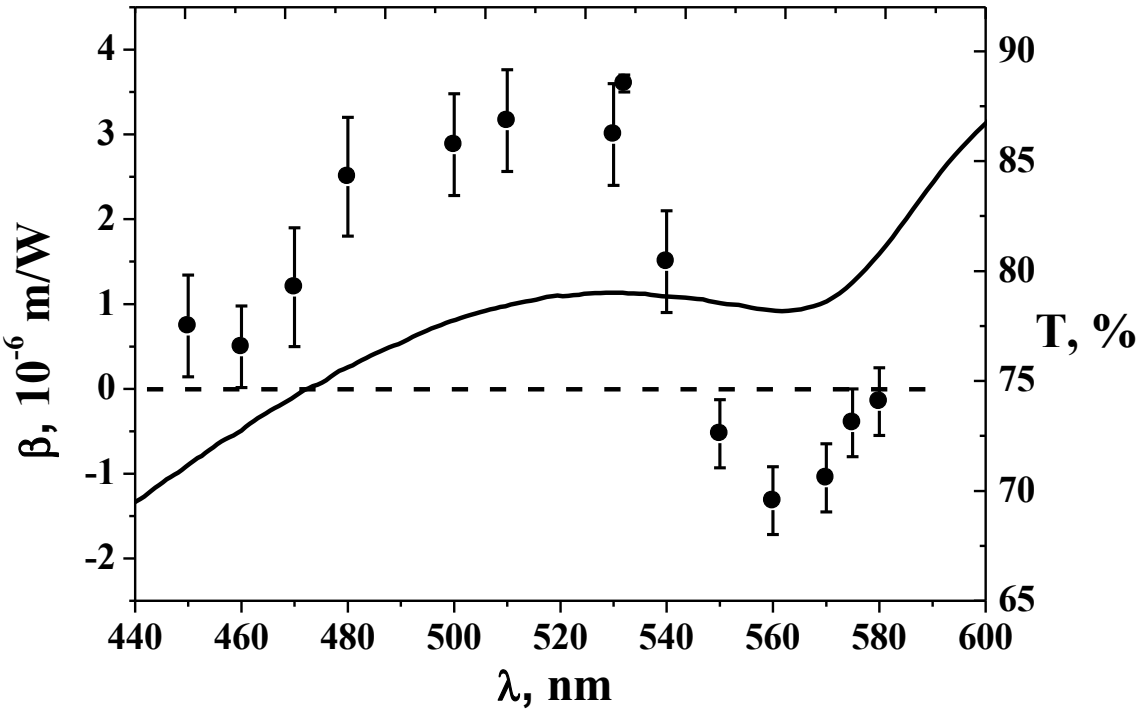


Рисунок 31 – Зависимость коэффициента нелинейного поглощения от длины волны (1) и спектр пропускания (2).

Сопоставление спектральной зависимости нелинейного коэффициента поглощения и спектра линейного поглощения позволяет сделать вывод, что нелинейное просветление доминирует в спектральной области 540-580 нм, где линейное поглощение определяется в основном поверхностным плазмонным резонансом наночастиц меди (рис. 31). Нелинейное поглощение (оптическое ограничение) наблюдается в спектральной области 450-540 нм, совпадающей по энергии с возбуждением электронов из *d*-зоны в зону проводимости.

Известно несколько механизмов оптической нелинейности МН [29, 30], которые обусловлены внутризонными и межзонными электронными переходами, а также поглощением свободными носителями заряда. Полученные в данной работе результаты однозначно показывают, что в спектральной области 450 – 580 нм, перекрывающейся с полосой

поверхностного плазмонного резонанса, нелинейно-оптические эффекты композитного материала $Cu:SiO_2$ обусловлены различными механизмами. Нелинейное поглощение в диапазоне 450 - 480 нм, наиболее вероятно, обусловлено двухфотонным поглощением, связанным с переходом квазилокализованных электронов из *d*-зоны в зону проводимости наночастиц меди, а нелинейное просветление в диапазоне длин волн 550 – 580 нм – насыщением плазмонного поглощения наночастиц меди.

Полученные нами результаты позволяют объяснить экспериментальные наблюдения, ранее представленные, например, в работах [23, 24]. Так, в работе [23] были проведены исследования нелинейного поглощения методом z-сканирования силикатного стекла с наночастицами меди, синтезированными методом ионной имплантации, на длине волны 532 нм при длительности импульсов 55 пс. На рисунке 32 представлена зависимость нормированного пропускания исследуемого образца в зависимости от его положения относительно фокуса линзы при плотности мощности зондирующего излучения $5.4x10^9$ Вт/см$^2$ [23].

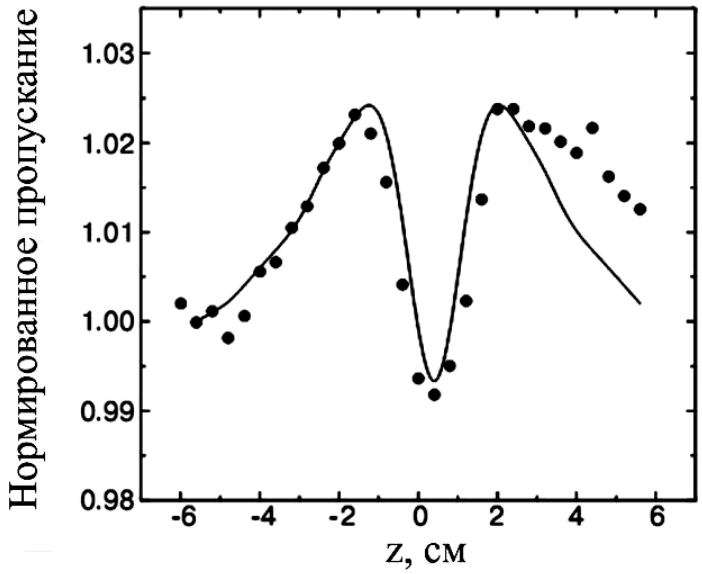


Рисунок 32 - Зависимость нормированного пропускания от положения образца $Cu:SiO_2$ в схеме с открытой диафрагмой для лазерного излучения с интенсивностью $5.4x10^9$ Вт/см$^2$ (сплошная кривая – расчет, точки – эксперимент) [23].

Как видно из рисунка, для исследуемого образца при приближении к фокусу наблюдается переход от эффекта насыщения поглощения к нелинейному поглощению. Таким образом, на длине волны 532 нм нелинейное поглощение силикатного стекла с наночастицами меди обусловлено двумя механизмами. Согласно, полученным нами экспериментальным данным в спектральной области 520 – 540 нм коэффициент нелинейного поглощения меняет знак. Проявление определенного типа нелинейности, зависит от соотношения нелинейных коэффициентов поглощения. Если выполняется условие малой нелинейности, что определяется интенсивностью зондирующего излучения, то зависимости нормированного поглощения от положения образца имеют одинаковую форму, независимо от механизма нелинейности (см выражение (2.5)). Данное утверждение полностью соответствует полученным экспериментальным данным (см, например, Рис. 29). Максимальное значение интенсивности зондирующего излучения определялось порогом разрушения наночастиц меди в исследуемом образце. При использовании в качестве источника света лазера с пикосекундной длительностью импульсов, интенсивность существенно выше при том же значении энергии импульса, и условие малой нелинейности уже не выполняется. В этом случае ширины кривых нормированного пропускания для нелинейного поглощения и нелинейного просветления становятся различными (см выражения (2.1) и (2.2)), что и наблюдается в работе [23].

В работе [24] представлены результаты исследований нелинейно-оптических свойств силикатного стекла с наночастицами меди, синтезированными методом ионно-обмена, в зависимости от условий последующего термического отжига. Отжиг проводился при температурах 500 – 650 °C в течении 5 часов. Результаты измерений зависимостей нормированного пропускания образцов силикатных стекол, отожжённых при различны температурах, представлены на рисунке 33 [24]. Измерения проводились методом z-сканирования на длине волны лазерного излучения 532 нм и при длительности импульсов 7 нс. В зависимости от температуры отжига

образца в [24] наблюдались различные нелинейно-оптические эффекты: если температура отжига была 500 $^0$C, то как видно из рисунка, наблюдается нелинейное просветление; если температура отжига выше 600 $^0$C – нелинейное поглощение. Анализ, представленных в работе данных по условиям термического отжига позволяет сделать вывод, что с ростом температуры отжига растер размер наночастиц меди. С увеличением размера металлических наночастиц максимум полосы плазмонного поглощения сдвигается в сторону низких частот [31]. В этом случае ППР-поглощение на длине волны 532 нм уменьшается, и, соответственно, на основе полученных нами данных, можно сделать вывод, что уменьшается и вклад насыщенного поглощения. Как следствие, при увеличении размера наночастиц начинает превалировать вклад двухфотонного поглощения, что и наблюдается в работе [24].

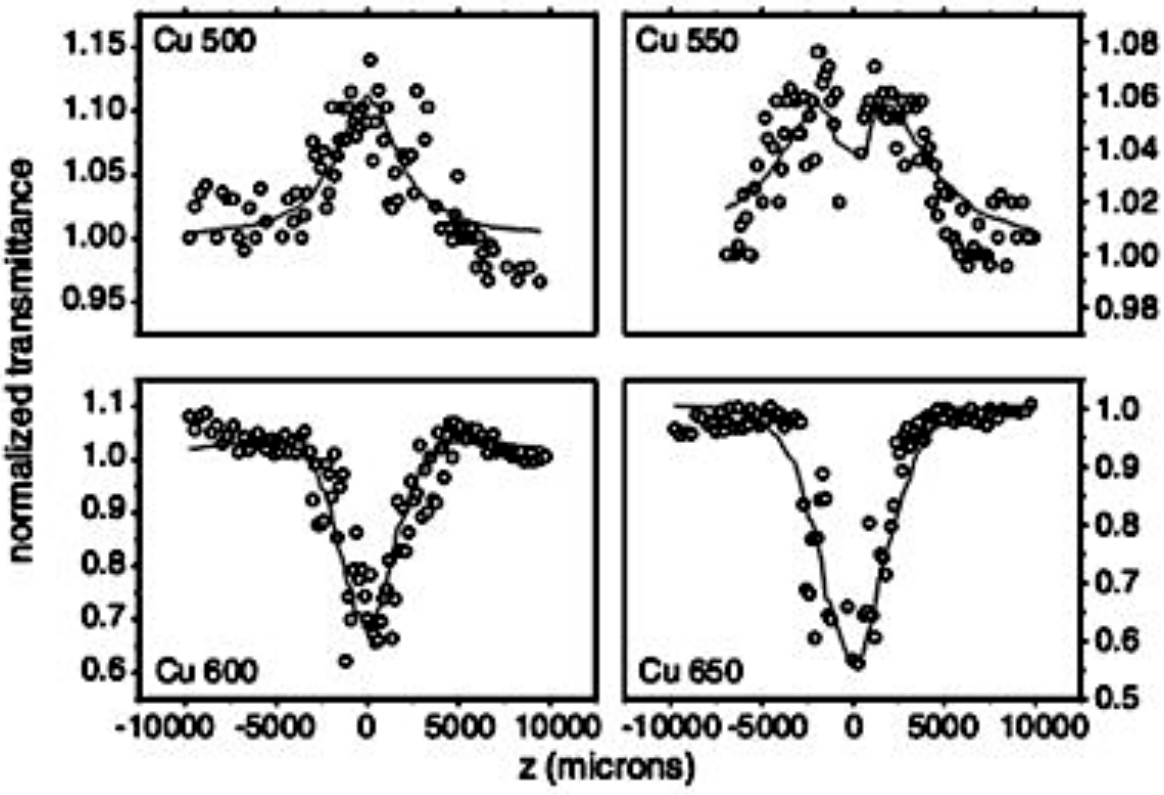


Рисунок 33 – Зависимости нормированного пропускания, измеренные методом z-сканирования, образцов силикатных стекол с наночастицами меди, температуры отжига указаны на рисунках (сплошная кривая – расчет, точки – эксперимент) [24].

Таким образом, полученные экспериментальные результаты позволяют логично объяснить различные эффекты нелинейно-оптического поглощения композиционных материалов с наночастицами меди.

При наносекундной длительности импульсов зондирующего лазерного излучения для кварцевого стекла с наночастицами меди, синтезированными методом ионной имплантации, в спектральной области 450-540 нм обнаружено нелинейное поглощение (оптическое ограничение), в области 550-585 нм – насыщенное поглощение.

### *2.2 Нелинейно-оптическое поглощение наночастиц золота в матрице LiF в ближнем-ИК диапазоне спектра*

В настоящее время ведется интенсивный поиск новых композиционных материалов, содержащих МН, для их применения в области оптоэлектроники и нелинейной оптики. Для этого используются различные прозрачные кристаллические матрицы, например, $Al_2O_3$, $LiNbO_3$, аморфные среды в виде стекол, либо полимеры. Перспективным материалом для указанных приложений является матрица LiF, обладающая рядом преимущественных оптических и технологических характеристик. В частности, невысокая температура плавления LiF ($T_m$ =1140 К) позволяет использовать относительно простые методы создания тонких пленок из этого материала, например, путем термического испарения. На основе LiF методом электронной литографии могут быть изготовлены планарные волноводы [32]. В настоящем отчете приведены впервые полученные результаты изучения оптических характеристик пленки LiF, содержащей наноразмерные частицы золота.

Композиционные тонкие пленки осаждались на поверхности подложки натриево-кальциевого силикатного стекла, предварительно подвергнутой очистке стандартным химическим методом. Подложка помещалась в изолированный объем вакуумного поста ВУП-5. Формирование пленок

проводилось при остаточном давлении вакуума $(2-4)\cdot10^{-3}$ Па и температуре подложки 590 К. Потоки частиц LiF и Au в направлении подложки, находящейся на расстоянии 20 см от источника, создавались путем термического испарения навесок порошка LiF – 200 мг и Au – 40 мг.

С помощью дифрактометра Shimadzu Maxima XRD 7000, были зарегистрированы дифракционные пики исследуемых образцов, соответствующие рефлексам от плоскостей (111) и (100) для LiF и (111) для Au. По профилю этих пиков оценивался средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР), соответствующие размерам фаз МН, составляющих композиционную пленку. Для этого использовался метод аппроксимации профилей дифракционных пиков функцией Фойгта (метод интегральной ширины [33]). При этом профили, определенных фаз, были выделены из суперпозиции линий, соответствующих дифракционным отражениям от решеток LiF и Au. Анализ положения и формы контуров линий показал, что в исследуемой композиционной пленке параметр ячейки кристаллической решетки золота составляет 4.021 Å, что несколько меньше чем в объемном металле 4.079 Å. Рассчитанные средние размеры ОКР по дифракционным рефлексам от плоскости (111) составляют 17 nm для МН золота.

Оптический спектр поглощения образца, измеренный на двухлучевом спектрофотометр UV-3600 Shimadzu (Рис. 34а), показывает наличие выраженной полосы ППР-поглощения наночастиц золота с максимумом 534 нм [34]. Расчетные спектры экстинкции сферических НЧ золота различного диаметра $d$ в LiF приведены на рис. 34б. Данные спектры находятся в качественном согласии с экспериментальными. При достаточно больших размерах частиц (более 5 нм), в спектре отчетливо проявляется обусловленная ППР наночастиц полоса поглощения. Положение максимума полосы меняется, при увеличении размера НЧ, от $\lambda_m = 550$ нм при $d = 5$ нм до $\lambda_m = 565$ нм при $d = 20$ нм. Значения $\lambda_m$ оказались близкими к положению максимума полосы поглощения в экспериментальном спектре. Наблюдаемое различие может быть обусловлено различием значений оптических констант матрицы монокристалла

LiF, использованных в модельных расчетах, и исследуемой поликристаллической пленки LiF, а также разбросом наночастиц по размерам в образце. Данные результаты позволяют заключить, что в композитном материале сформированы наночастицы золота, размером порядка 5 – 20 нм. Нижняя оценка размеров наночастиц, определяемая из расчетных оптических спектров, близка к среднему значению ОКР для частиц золота, полученных методом рентгеноструктурного анализа.

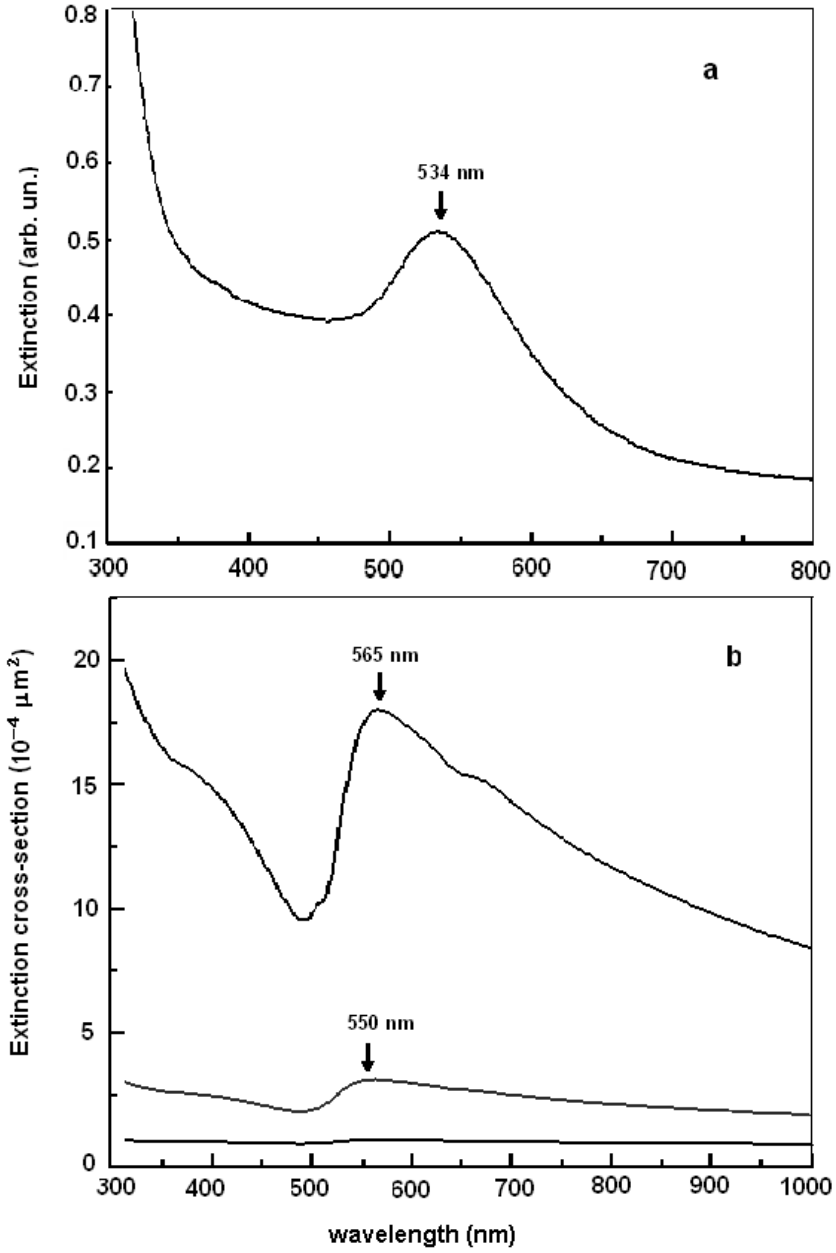


Рисунок 34 - Спектр поглощения полученной композитной пленки (а), расчетные спектры экстинкции матрицы LiF, содержащей наночастицы золота заданного размера (б) [34].

Измерение нелинейного поглощения композиционной пленки было проведено методом z–сканирования в схеме без ограничивающей диафрагмы [27]. В качестве источника излучения использовался фемтосекундный лазер (Chameleon COHERENT), работающий на длине волны $\lambda_l$ = 780 нм. Длительность лазерных импульса составляла 150 фсек при частоте следования 90 MHz. Нормированное пропускание света, прошедшего через образец, измерялась в зависимости от его положения вдоль оси z по отношению к фокальной плоскости линзы с фокусным расстоянием 250 мм. Максимальная интенсивность светового пучка в фокальной плоскости линзы сохранялась ниже порога оптического пробоя композиционной пленки, приводящего к необратимому изменению ее характеристик. Оптическая выходная мощность используемого лазера варьировалась в диапазоне 100 – 400 мВт. Зависимость нормированного пропускания от координаты z приведена на рис. 35. Из рисунка видно, что при мощности лазера, превышающей 100 мВт, в пленке наблюдается нелинейное насыщенное поглощение, которое возрастает с ростом прикладываемой мощности излучения. Причем нелегированная пленка LiF, т.е. без НЧ золота, таким нелинейным поглощением не обладает.

Нелинейно-оптическое поглощение, показанное на рис. 35, сопоставимо с нелинейным эффектом, ранее наблюдавшимся в кристаллических матрицах разного типа, содержащими наночастицы золота [35]. Однако, при этом следует отметить, что в экспериментах [35] длина волны зондирующего лазерного излучения 532 нм была близка к положению максимума полосы плазмонного резонанса наночастиц золота, лежащей для используемых матриц в интервале длин волн 500 – 540 нм, что обуславливает достаточно интенсивное взаимодействие излучения лазера с наночастицами. В то же время, в настоящих экспериментах длина волны лазерного излучения $\lambda_l$ лежит лишь на длинноволновом крыле полосы плазмонного резонансного поглощения. Можно предполагать, что с приближением $\lambda_l$ к положению максимума ППР полосы, наблюдаемое нелинейное насыщенное поглощение будет усилено.

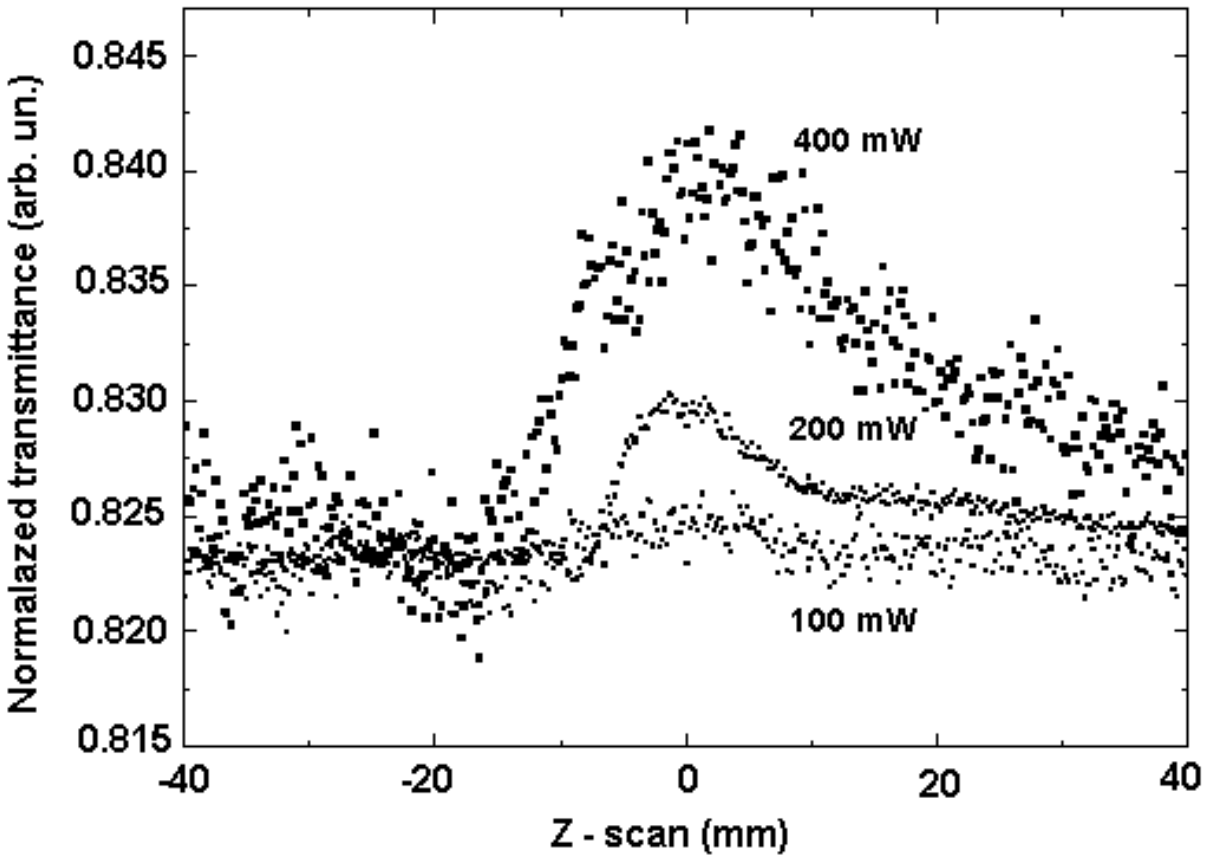


Рисунок 35 - Зависимость нормированного пропускания композитной пленки в схеме z-сканирования для различной мощности зондирующего лазерного излучения [34]

Таким образом, приведенные результаты показывают, что композиционный материал на основе матрицы LiF, содержащей наночастицы золота, на длине волны 780 нм проявляет эффект насыщенного поглощения, эффект оптического ограничения не наблюдался.

### *2.3 Нелинейно-оптические свойства наночастиц меди и серебра в кварцевом стекле в ближней ультрафиолетовой области спектра*

Большой интерес представляет определение нелинейно-оптического поглощения и рефракции композиционных материалов с МН в ближнем ультрафиолетовом спектральном диапазоне. В настоящее время имеется очень малое число публикаций, посвященных исследованию МН в этой спектральной

области. Поэтому в настоящем исследовании решается задача по определению нелинейно-оптических характеристик $SiO_2$, содержащего ионно-синтезированные наночастицы благородных металлов золота и меди, на длине волны 354.7 нм по методике z-сканирования [27]. Синтез МН в матрицах $SiO_2$ осуществлялся имплантацией соответствующих ионов. Наночастицы меди получены облучением с энергией 50 кэВ и дозой $8 \cdot 10^{16}$ ион/см$^2$, а для серебра эти параметры составляли 60 кэВ и $4 \cdot 10^{16}$ ион/см$^2$. Плотность тока в ионном пучке выбиралась равной 10 мкА/см$^2$.

Формирование МН характеризуется появлением в оптических спектрах пропускания имплантированного стекла селективных ППР-полос с максимумами в диапазонах 400-450 нм и 550-600 нм для наночастиц серебра и меди соответственно. В рассматриваемом случае ближнего ультрафиолетового диапазона, композиционные материалы характеризуются пониженным пропусканием из-за сильного поглощения МН. Поэтому в настоящем эксперименте была использована ограничивающая диафрагма, характеризующаяся высоким пропусканием (20 %). Особенностью измерений при таких диафрагмах является то, что на определяемую зависимость нормированного пропускания $T(z)$ может оказывать влияние как нелинейная рефракция образца, так и его нелинейное поглощение, изучению которого посвящено настоящее исследование. Таким образом, в регистрируемых зависимостях при z-конфигурации с ограничивающей диафрагмой влияние обоих нелинейных процессов поглощения и рефракции проявляется в том, что кривая $T(z)$ оказывается несимметричной относительно фокуса линзы.

В неимплантированном $SiO_2$ нелинейные рефракция и поглощение при выбранных условиях измерений не наблюдались. На рис. 36 приведена кривая $T(z)$, измеренная по схеме $z$-сканирования с ограничивающей диафрагмой, соответствующая образцу Ag:$SiO_2$. Как видно из рисунка, увеличение значения $T(z)$, сменяющееся резким снижением кривой по мере изменения положения образца, указывает на проявление отрицательного $n_2$, что характеризует процесс самодефокусировки лазерного излучения. В то же время заметная

асимметрия зависимости $T(z)$ относительно фокуса линзы, выражающаяся в преобладании амплитуды в максимуме пропускания по сравнению с амплитудой в минимуме и

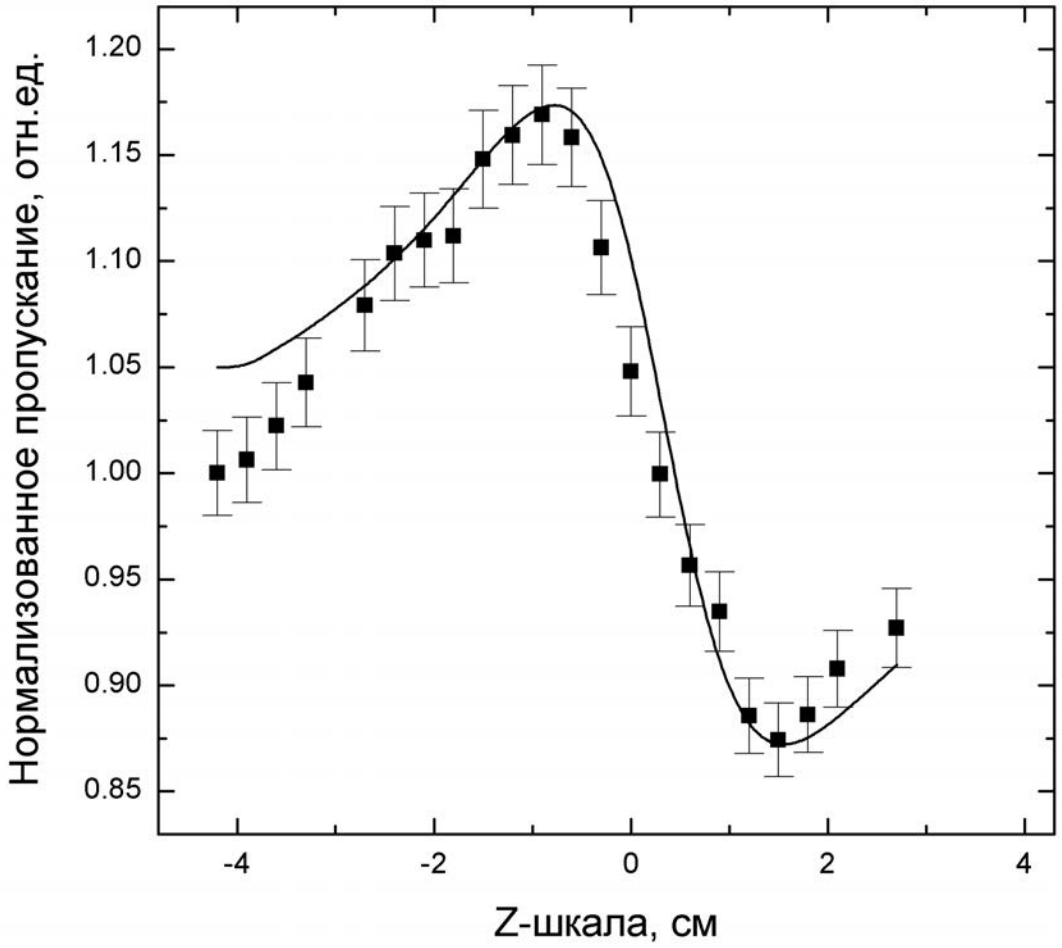


Рисунок 36 - Зависимость нормированного пропускания, измеренного по схеме с ограничивающей диафрагмой, $SiO_2$ с наночастицами серебра, синтезированными ионной имплантацией с энергией 60 кэВ, дозой $4.0 \cdot 10^{16}$ ион/см$^2$ и плотностью тока в ионном пучке 10 мкА/см$^2$. Интенсивность лазерного излучения $1.3 \cdot 10^9$ Вт/см$^2$, длительность импульса 55 пс.

смещении максимума $T(z)$ в область перед фокусом линзы, свидетельствует о наличии нелинейного насыщенного поглощения в исследуемом образце [37]. Если бы на кривой $T(z)$ наблюдалось доминирование амплитуды в точке минимума, то можно было бы сделать заключение о наличии нелинейного индуцированного двухфотонного поглощения, но, как следует из зависимости,

приведенной на рис. 36, данный тип нелинейных поглощений может быть исключен из рассмотрения.

В общем случае, когда в исследуемом образце наблюдаются различные нелинейные процессы (рефракция и поглощение), зависимость $T(z)$ при измерении по схеме $Z$-сканирования с ограничивающей диафрагмой может быть представлена как [36]:

$$T(z) = 1 + T_{\Delta\Phi}(z) + T_{\Delta\Psi}(z)\ , \qquad (2.7)$$

где $T_{\Delta\Phi}(z)$ определяется вкладом от нелинейной рефракции, а $T_{\Delta\Psi}(z)$ – вкладом от нелинейного поглощения. Аналитически данная зависимость может быть представлена в следующем виде [37]:

$$T(z) = 1 - \frac{4x'}{(x'^2+9)(x'^2+1)}\Delta\Phi_0 - \frac{2(x'^2+3)}{(x'^2+9)(x'^2+1)}\Delta\Psi_0\ , \qquad (2.8)$$

где $x' = z/z_0$, $z_o = kw_o^2/2$ – дифракционная длина пучка, $w_o$ - радиус пучка в фокусе на уровне $1/e^2$ распределения интенсивности, который в данном эксперименте составлял 42 мкм, и $k$- волновой вектор. $\Delta\Phi_0$ и $\Delta\psi_0$ - параметры, определяющие фазовый сдвиг электромагнитной волны вблизи фокуса в результате нелинейной рефракции и нелинейного поглощения соответственно; $\Delta\Phi_0 = k\gamma I_0 L_{\text{eff}}$ и $\Delta\psi_0 = \beta I_0 L_{\text{eff}}/2$, где $\gamma$ - нелинейный показатель преломления, выраженный в СИ. Переход к системе ед. СГСЭ на практике [37] осуществляется по соотношению:

$$n_2 \quad [esu] \;=\; \frac{cn_0}{40\pi}\gamma \quad [m^2W^{-1}] \qquad (2.9)$$

(здесь скорость света $c$ выражается в м/с).

Вводя обозначение $\wp' = \beta/2k\gamma$, можно получить соотношение между $\Delta\Phi_0$ и $\Delta\psi_0$: $\Delta\psi_0 = \wp'\Delta\Phi_0$ [37]. В этом случае уравнение (2.8) преобразуется в выражение вида:

$$T(z) = 1 + \frac{2(-\rho x^2 - 2x - 3\rho)}{(x^2+9)(x^2+1)}\Delta\Phi\ . \qquad (2.10)$$

С помощью уравнения (2.10) проводилось моделирование зависимости $T(z)$. Наилучшее согласие между расчетной кривой и экспериментальными

данными было достигнуто при $\wp' = -0{,}07$ и $\Delta\Phi_0 = -0{,}75$. Полученная кривая представлена на рис. 36 сплошной линией. Выбранные значения $\wp'$ и $\Delta\Phi_0$ позволили, используя соотношение между $\Delta\psi_0$, $\wp$ и $\Delta\Phi_0$, вычислить значения $n_2$ и $\beta$, а также на их основе $\mathrm{Re}\chi^{(3)}$, $\mathrm{Im}\chi^{(3)}$ и $|\chi^{(3)}|$ для образца $Ag:SiO_2$ (таблица 2).

Таблица 2. Нелинейно-оптические свойства $SiO_2$ с ионно-синтезированными МН, измеренные на длине волны 354.7 нм.

| Образец | $n_2$, $10^{-7}$ ед. СГСЭ | $\beta$, $10^{-6}$ см/Вт | $\mathrm{Re}\chi^{(3)}$, $10^{-8}$ ед. СГСЭ | $\mathrm{Im}\chi^{(3)}$, $10^{-9}$ ед. СГСЭ | $\lvert\chi^{(3)}\rvert$, $10^{-8}$ ед. СГСЭ |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ag:SiO_2$ | -2.7 | -14.25 | -6.03 | -6.14 | 6.06 |
| $Cu:SiO_2$ | -0.6 | -6.67 | -1.34 | -2.87 | 1.36 |

Экспериментальная зависимость $T(z)$, соответствующая образцу $Cu:SiO_2$, приведена на рис. 37. Видно, что наблюдаемая кривая и знак нелинейности $n_2$ подобны образцу $Ag:SiO_2$. В то же время имеется и отличие, заключающееся в расхождении между значениями амплитуд в точке максимума кривой $T(z)$ и ее минимума, что позволяет предполагать меньший вклад нелинейного насыщенного поглощения в образце $Cu:SiO_2$ по сравнению с образцом $Ag:SiO_2$. Применяя аналогичный подход в моделировании зависимости $T(z)$ (сплошная линия на рис. 37), были получены величины $\wp = -0.15$ и $\Delta\Phi_0 = -0.548$, которые позволили определить значения нелинейно-оптических характеристик для образца $Cu:SiO_2$ (таблица 2).

Для описания нелинейно-оптических эффектов рассмотрим соотношение частоты $\omega_{10} \sim 28193$ см$^{-1}$ (354.7 нм) лазерного излучения и частот ППР в образцах $Ag:SiO_2$ и $Cu:SiO_2$. В случае наночастиц меди максимум ППР расположен при $\omega_p = 17699.1$ см$^{-1}$ (565 нм). Сопоставление частоты с $\omega_{10}$ приводит к положительному знаку $\Delta\omega_{i0}$, что указывает на отрицательное

значение $Re\chi^{(3)}$. Аналогичное правило выполняется и для $Ag:SiO_2$, для которого максимум ППР расположен в области $\omega_p = 24096.4$ см$^{-1}$ (415 нм). Условие положительного $\Delta\omega_{i0}$ соответствует проявлению самодефокусировки лазерного излучения, что и наблюдается в эксперименте для образцов $Ag:SiO_2$ и $Cu:SiO_2$.

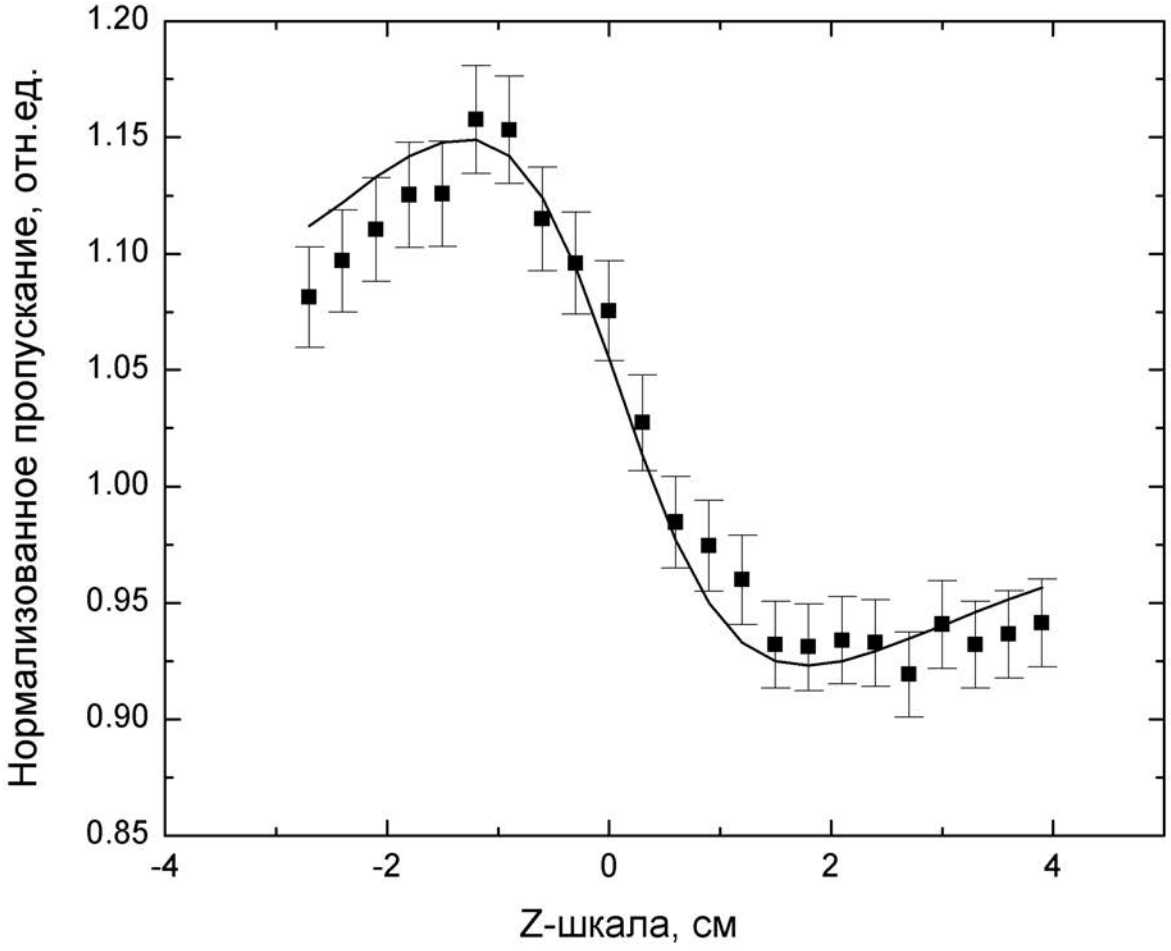


Рисунок 37 - Зависимость нормализованного пропускания, измеренного по схеме с ограничивающей диафрагмой, $SiO_2$ с наночастицами меди, синтезированными ионной имплантацией с энергией 50 кэВ, дозой $8.0\cdot10^{16}$ ион/см$^2$ и плотностью тока в ионном пучке 10 мкА/см$^2$. Интенсивность лазерного излучения $4\cdot10^9$ Вт/см$^2$, длительность импульса 55 пс.

Таким образом, в работе установлено, что композиционные метаматериалы на основе $SiO_2$ с ионно-синтезированными наночастицами меди и серебра проявляют нелинейно-оптические свойства в ближнем

ультрафиолетовом спектральном диапазоне на длине волны 354.7 нм. Определены действительная и мнимая составляющие нелинейной восприимчивости третьего порядка $\chi^{(3)}$ метаматериалов. Показано, что величина $\mathrm{Im}\chi^{(3)}$ обусловлена насыщенным поглощением, тогда как значение $\mathrm{Re}\chi^{(3)}$ определяется эффектом самодефокусировки в композиционных материалах.

***Выводы***

1. При наносекундной длительности импульсов зондирующего лазерного излучения для кварцевого стекла с наночастицами меди, синтезированными методом ионной имплантации, в спектральной области 450-540 нм обнаружено нелинейное поглощение, в области 550-585 нм – насыщенное поглощение. На основе полученных данных сделано предположение о том, что нелинейное поглощение обусловлено двухфотонными переходами электронов из квазилокализованной *d*-зоны, а нелинейное просветление связано с насыщением плазмонного поглощения.
2. Синтезированы и измерены спектры оптического поглощения матрицы LiF, содержащей наночастицы золота. Методом Z – сканирования показано, что при мощности более 100 W лазерного пучка с длиной волны 780 nm и длительностью 150 фсек в композиционной пленке наблюдается нелинейное оптическое поглощения, величина которого сопоставима с наблюдавшейся ранее в монокристаллах различного типа, содержащих наночастицы золота.
3. Установлено, что композиционные метаматериалы на основе $SiO_2$ с ионно-синтезированными наночастицами меди и серебра проявляют нелинейно-оптические свойства в ближнем ультрафиолетовом спектральном диапазоне на длине волны 354.7 нм. Определены действительная и мнимая составляющие нелинейной восприимчивости третьего порядка $\chi^{(3)}$ метаматериалов. Показано, что величина $\mathrm{Im}\chi^{(3)}$ обусловлена насыщенным

поглощением, тогда как значение $\mathrm{Re}\chi^{(3)}$ определяется эффектом самодефокусировки в композиционных материалах.

## *3. Исследование магнитных, электрических и магнитоэлектрических свойств нанокомпозитных мультиферроиков, полученных на основе $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и PZT с имплантированными наночастицами Fe, Co и Ni*

### *3.1 Методика и техника магнитных и магнитоэлектрических измерений*

Магнитные измерения при комнатной температуре проводились на индукционном магнитометре [38] (рис. 38а). Отличительной особенностью прибора является возможность одновременного наблюдения таких характеристик, как индуктивное и остаточное намагничивание. Чувствительность регистрации магнитного момента для канала $J_r$ (остаточная намагниченность) составляет $1\times10^{-8}$ А*м$^2$, а для канала $J_i$ – $1\times10^{-6}$ А*м$^2$, что оказывается достаточным для измерений магнитных свойств имплантированных образцов. Для магнитных исследований использовались образцы с размером 5×6 мм$^2$. Зависимость величины наведенного и остаточного магнитного момента от значения магнитного поля, приложенного либо в плоскости (*in-plane* геометрия), либо перпендикулярно плоскости (*out-of-plane* геометрия) образца, регистрировалась при комнатной температуре с разверткой магнитного поля до 500 мТл. При обработке результатов магнитных измерений диамагнитный вклад от подложки был вычтен, а величина регистрируемого магнитного момента была приведена к объему имплантируемого слоя образца с целью сравнения намагниченности нанокомпозиционных материалов, синтезированных при различных дозах имплантации.

Термомагнитные кривые были получены с помощью метода Фарадея [39] на экспериментальной установке, показанной на рисунке (рис. 38б), при нагревании образцов, предварительно охлажденных в нулевом магнитном поле, от 100 до 1000 K со скоростью 100 K/мин во внешнем магнитном поле 200 мТл. Диамагнитный вклад от оксидной подложки был вычтен из магнитных измерений и регистрируемый магнитный момент приведен к объему

имплантированного слоя с толщиной 45 нм (согласно данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения).

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) или ферромагнитного резонанса (ФМР) были записаны на ЭПР спектрометрах *Varian* или *Bruker* (рис. 38в), оперирующих в радиочастотном X-диапазоне (9.5-9.8 ГГц). Угловая зависимость магнитных спектров изучалась путем вращения образца (рис. 38г), по отношению к направлению постоянного магнитного поля электромагнита с помощью гониометра. При исследовании анизотропии в плоскости образца (геометрия “in-plane”, вращение образца вокруг горизонтальной оси) постоянное магнитное поле оставалось всегда параллельным поверхности образца. Для исследования анизотропии спектров вне плоскости образца (геометрия “out-of-plane”, вращение образца вокруг вертикальной оси) направление магнитного поля менялось от легкой оси в плоскости образца к нормали к плоскости образца. При регистрации спектра резонансная частота была постоянна, а условия резонанса достигались изменением (протяжкой) магнитного поля. Спектрометром записывались производные по полю от поглощенной мощности, т.к. для регистрации применяется модуляция поля с синхронным детектированием.

Магнитоэлектрические эффекты в имплантированных кобальтом пластинах $BaTiO_3$ исследовались при комнатной температуре либо методами ферромагнитного резонанса (ФМР) с использованием ЭПР-спектрометра *Bruker EMX* X-диапазона (9.8 Ггц), либо путем измерения величины электроемкости имплантированных пластин во внешнем магнитном поле. Для подведения электрических контактов как имплантированная, так и тыльная сторона исследуемых пластин были покрыты тонким слоем золота (толщиной ~ 10 нм) методом магнетронного распыления.

(а) (б)

(в) (г)

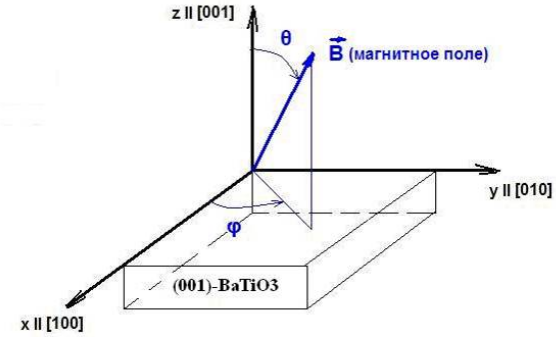


Рисунок 38 – Научное оборудование, используемое для исследования магнитных и магнитоэлектрических свойств имплантированных пластинок $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и PZT:

(а) - индукционный магнитометр; (б) - экспериментальная установка для регистрации термомагнитных кривых; (в) - ЭПР спектрометр фирмы *Bruker*; (г) - различные геометрии магнитных измерений, на примере монокристаллической (001)-ориентированной пластинки $BaTiO_3$. В *out-of-plane* геометрии изменялся полярный угол θ между направлением сканирующего магнитного поля (***B***) и направлением нормали к плоскости пластин, а в *in-plane* геометрии изменялся азимутальный угол φ в плоскости пластины при фиксированном угле $\theta$ =90º.

### *3.2. Магнитные свойства нанокомпозитных мультиферроиков на основе сегнетоэлектрика $BaTiO_3$ с имплантированными наночастицами Co, Fe и Ni*

На рисунке 39 приведены кривые намагничивания для пластин титаната бария, имплантированных ионами $Co^+$, $Fe^+$ или $Ni^+$ с максимальной дозой $1.5\times10^{17}$ ион/см$^2$. Видно, что наибольшее значение, как остаточной намагниченности, так и намагниченности насыщения проявляют пластины $BaTiO_3$, имплантированного кобальтом. При этом петли магнитного гистерезиса наблюдаются только у образцов, содержащих примесь кобальта или железа. В то время как пластины, имплантированные никелем, при максимальной дозе проявляют суперпарамагнитный отклик при комнатной температуре. Поскольку магнитоэлектрический эффект наблюдается у нанокомпозитных мультиферроиков с наиболее ярко выраженными ферромагнитными свойствами, постольку в данной НИР акцент сделан на детальных исследованиях магнитных свойств образцов, имплантированных кобальтом или железом.

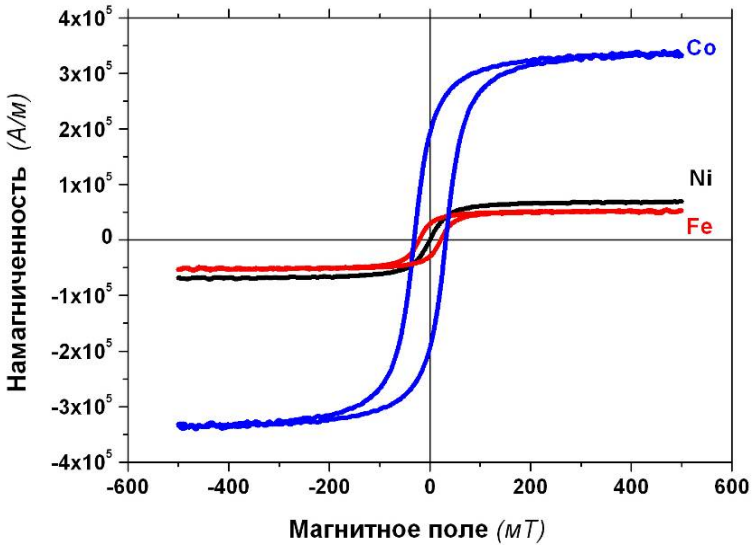


Рисунок 39 – Кривые намагничивания пластин $BaTiO_3$, имплантированных ионами $Co^+$, $Fe^+$ или $Ni^+$ с дозой $1.5\times10^{17}$ ион/см$^2$ при параллельной ориентации магнитного поля к плоскости образцов, $T_{изм}$=300 К.

На рисунке 40 показаны регистрируемые в плоскости пластин $BaTiO_3$ кривые намагничивания образцов, имплантированных ионами $Co^+$ или $Fe^+$ с различными дозами. Согласно измерениям, с ростом дозы имплантации образцы последовательно проявляют суперпарамагнитные, а затем, ярко выраженные ферромагнитные свойства при комнатной температуре. Величина намагниченности насыщения образцов, имплантированных кобальтом, достигает значения $0.35\times10^6$ А/м при максимальной дозе имплантации $1.5\times10^{17}$ ион/см$^2$ (рис. 40а). Учитывая, что намагниченность насыщения объемного кобальта имеет значение $1.4\times10^6$ А/м можно легко оценить фактор заполнения, порядка 40%, магнитным металлом облученного слоя титаната бария. Это согласуется с концентрацией кобальта в облученном слое, рассчитанной в рамках SRIM-алгоритма [40], и указывает на то, что практически все количество имплантированной примеси находится в форме магнитных частиц кобальта. Несколько иная картина наблюдается в случае имплантации ионов железа (рис. 40б). В частности, величина намагниченности насыщения в образце, имплантированном ионами железа с максимальной дозой, имеет значение $0.5\times10^5$ А/м (фактор заполнения порядок 6%), что почти на порядок величины ниже, чем в случае имплантации ионов кобальта. Этот результат предполагает, что основная часть внедренной примеси железа растворяется в облученной матрице, формируя фазу твердого раствора, что согласуется с данными МСКЭ и результатами просвечивающей электронной микроскопии (*см. п.4.1, радел 4 данной НИР*). Детальные исследования угловой зависимости формы и параметров петель магнитного гистерезиса (рис. 41) показали, что магнитное поведение ионно-синтезированных образцов нанокомпозитных материалов $BaTiO_3$:Co(Fe) типично для тонких магнитных пленок: в плоскости (“in-plane”) образцы являются магнитно-изотропными и легко намагничиваются, в то время как при сканировании поля вдоль нормали к плоскости образцов (“out-of-plane” геометрия) насыщение не достигается даже при максимальной развертке магнитного поля 500 мТл.

**а) Co:BaTiO$_3$** **б) Fe:BaTiO$_3$**

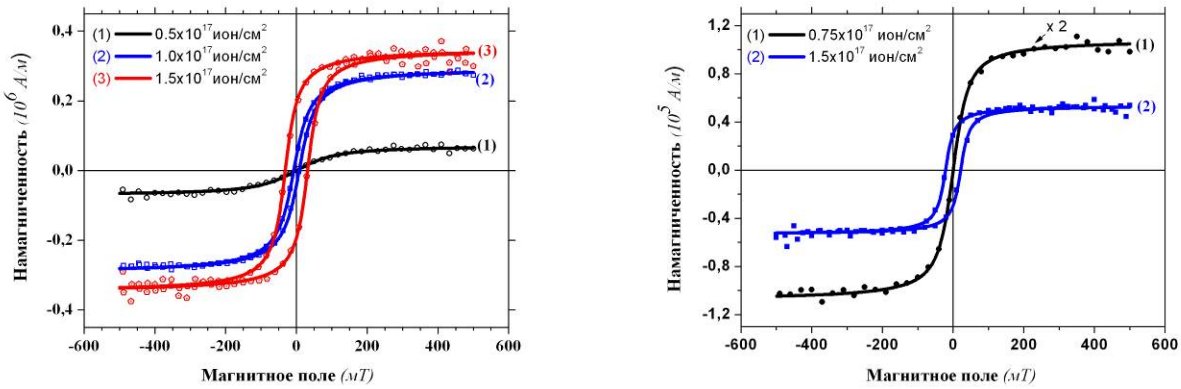


Рисунок 40 – Кривые намагничивания пластин $BaTiO_3$, имплантированных *с различными дозами:* а) ионами $Co^+$ и б) ионами $Fe^+$. Здесь символы – экспериментальные данные, а сплошные кривые – результат моделирования (см. п.4.2, раздел 4), $T_{изм}$=300 К.

**а) Co:BaTiO$_3$** **б) Fe:BaTiO$_3$**

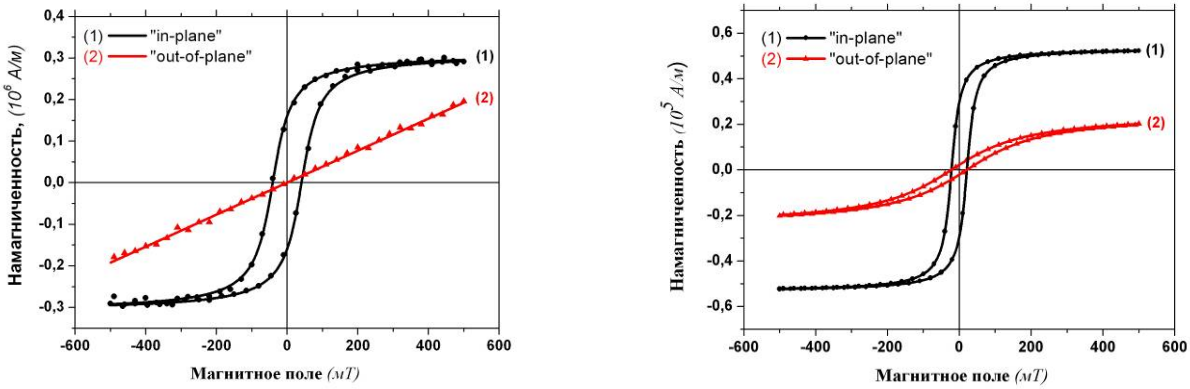


Рисунок 41 – Кривые намагничивания пластин $BaTiO_3$, имплантированных с дозой $1.5\times10^{17}$ ион/см$^2$ а) - ионами $Co^+$ и б) - ионами Fe+, соответственно, *при различной ориентации магнитного поля* по отношению к плоскости пластин, $T_{изм}$=300 К.

Влияние термического отжига образцов в атмосфере воздуха на их магнитные свойства показаны на рисунке 42, где приведены кривые намагничивания пластины $BaTiO_3$, имплантированной кобальтом с максимальной дозой $1.5\times10^{17}$ ион/см$^2$ и затем отожженной при различных температурах. Из сравнения кривых, представленных на рисунке 42, следует, что с ростом температуры отжига пластинок титаната бария, имплантированных ионами кобальта (или железа), наблюдается подавление ферромагнитных свойств образцов, и при температуре $T$=700 К и выше ($T$=600 К и выше для подобного образца, имплантированного ионами железа) наведенные имплантацией кобальта (или железа) магнитные свойства полностью исчезают.

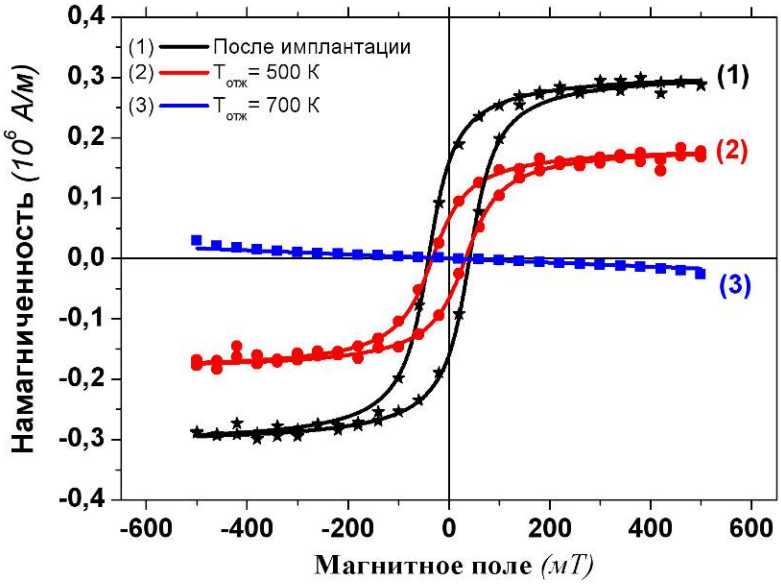


Рисунок 42 – Кривые намагничивания для пластины $BaTiO_3$, имплантированной кобальтом с дозой $1.5\times10^{17}$ ион/см$^2$: (1) - непосредственно после имплантации; (2) - после отжига на воздухе при температуре $T_{отж.}$=500 К; (3) - после отжига при температуре $T_{отж.}$=700 К.

Об этом также свидетельствуют и данные ДТМА (рис. 43). Отсутствие намагниченности в исследуемом образце при повторном сканировании свидетельствует о том, что уменьшение магнитного отклика не связано с

достижением точки фазового перехода и изменение магнитных свойств, наблюдаемое во время нагрева образца, является необратимым процессом.

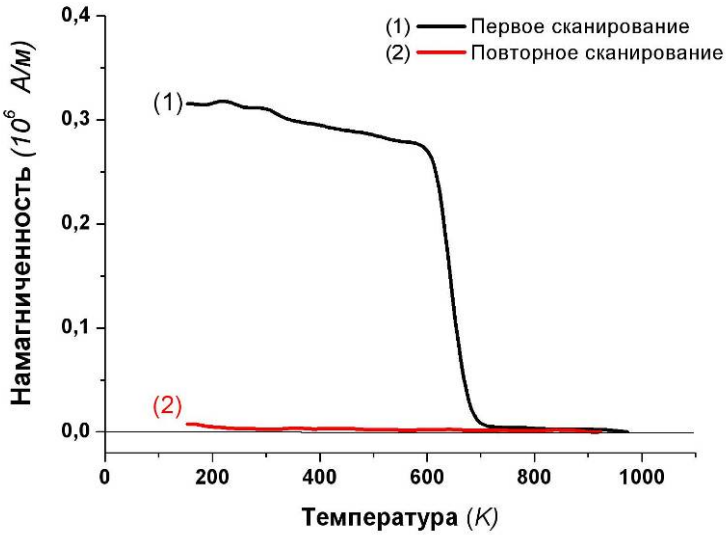


Рисунок 43 – Термомагнитные кривые пластины $BaTiO_3$, имплантированной ионами $Co^+$ с дозой $1.5\times10^{17}$ ион/см$^2$.

Эффект подавления ферромагнетизма мы связываем с окислением наночастиц кобальта (или железа) при высоких температурах отжига. Как образующийся оксид кобальта $Co_3O_4$, который являются антиферромагнетиком с низкой температурой Нееля ($T_N$ =40 K), так и диамагнитный гематит α-$Fe_2O_3$ не вносит существенного вклада в намагниченность имплантированных и последовательно отожженных образцов при комнатных температурах.

## *3.3 Магнитный резонанс и магнитоэлектрический эффект в нанокомпозитном материале $BaTiO_3$:Co*

Исследования методом магнитного резонанса как исходных пластин титаната бария, так и имплантированных ионами кобальта, показали наличие в них парамагнитных ионов железа $Fe^{3+}$ в структурных позициях титана $Ti^{4+}$ (рис. 44). Помимо узких сигналов ЭПР от ионов железа, в имплантированных

кобальтом пластинах титаната бария наблюдались широкие резонансные сигналы ФМР от ионно-синтезированных наночастиц кобальта. При ориентации постоянного магнитного поля в плоскости образца (“in-plane” геометрия) интенсивность сигнала ФМР была очень низкая. В то же время при перпендикулярной ориентации магнитного поля к плоскости образца (“out-of-plane” геометрия) амплитуда сигнала ФМР возрастала за счет снижения ширины резонансной линии до 350 Гс, при этом наблюдаемый сигнал смещался в область высоких магнитных полей (рис. 44).

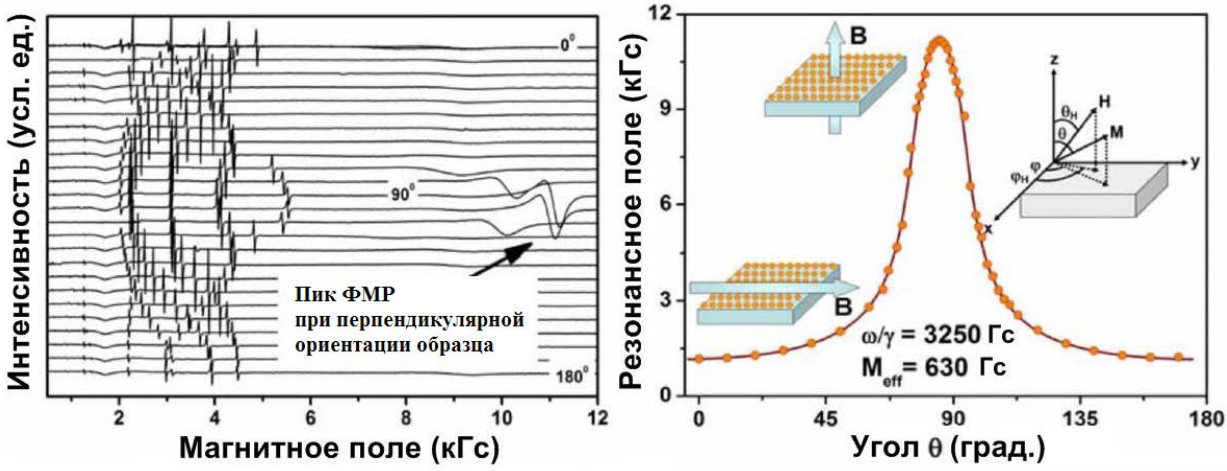


Рисунок 44 – ***Слева*** – спектры магнитного резонанса для пластины $BaTiO_3$, имплантированной кобальтом с дозой $1.0\times10^{17}$ ион/см$^2$, при различной ориентации магнитного поля по отношению к поверхности образца; ***справа*** – зависимость резонансного поля сигнала ФМР от полярного угла θ. На вставке к рисунку показана геометрия измерения.

Нами были проведены первые измерения магнитоэлектрических свойств ионно-синтезированных нанокомпозитных мультиферроиков на основе титаната бария. Принципиальная схема таких измерений представлена на рисунке 45, а результаты измерений прямого и обратного магнитоэлектрического эффекта в нанокомпозитном материале $BaTiO_3$:Co на рисунках 46 и 47, соответственно.

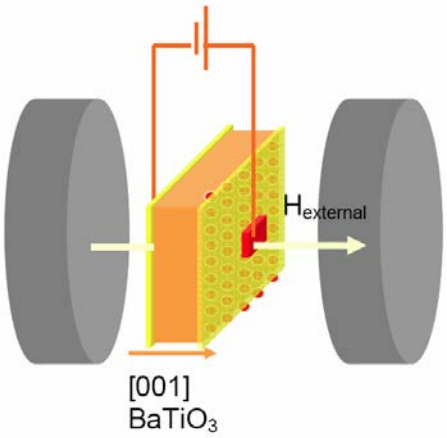


Рисунок 45 – Принципиальная схема для исследования поведения сигналов ФМР в ионно-синтезированных нанокомпозитных материалах на основе $BaTiO_3$ во внешнем электрическом поле, а также для измерения электроемкости образцов под действием приложенного магнитного поля.

Как показано на рисунке 46, при приложении внешнего электрического поля к пластине $BaTiO_3$, имплантированной кобальтом с дозой $1.0\times10^{17}$ ион/см$^2$, в “out-of-plane” геометрии наблюдается заметный сдвиг сигнала ФМР в область низких полей. В частности, величина резонансного поля сигнала изменялась на 45 Гс под действием внешнего электрического поля 7.5 кВ/см.

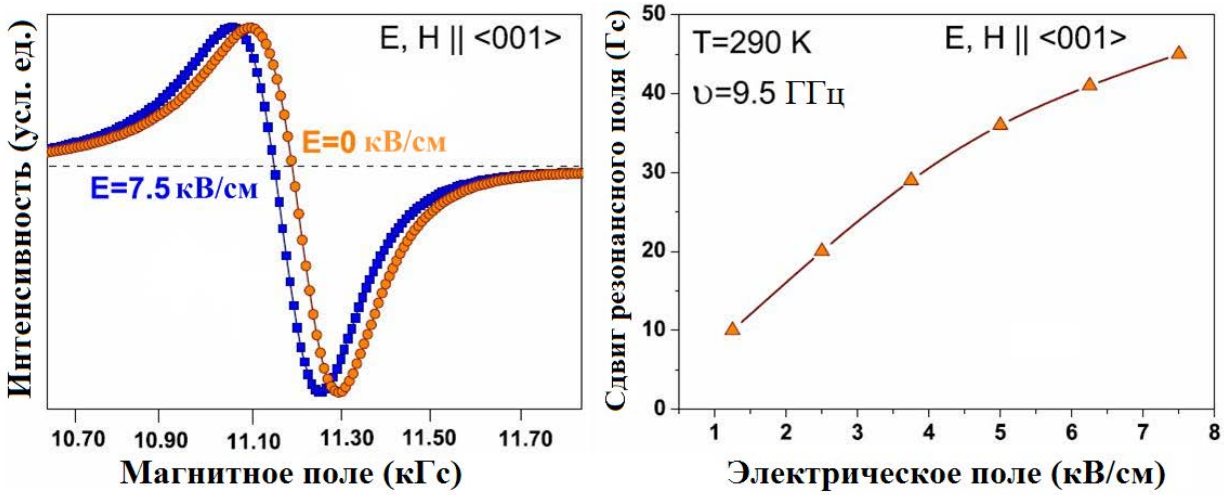


Рисунок 46 – ***Слева*** – Сигналы ФМР, регистрируемые как в отсутствие, так и в присутствии внешнего электрического поля $E$=7.5 кВ/см$^2$, для образца $BaTiO_3$, имплантированного кобальтом с дозой $1.0\times10^{17}$ ион/см$^2$; ***Справа*** – зависимость сдвига резонансного поля сигнала ФМР от величины приложенного электрического поля.

Согласно формулам Киттеля [41] для величины резонансного поля ФМР в тонкой магнитной пленке, наблюдаемый сдвиг может быть обусловлен лишь изменением намагниченности образца. При перпендикулярной ориентации магнитного поля к плоскости образца величины резонансного магнитного поля, $H_{\text{res}}$, определяется как:

$$H_{res} = \frac{\omega_{res}}{\gamma} + 4\pi M(E), \tag{3.1}$$

где $\omega_{\text{res}}$ – резонансная частота (9.8 ГГц); $\gamma$ – гиромагнитное отношение; $M$ – намагниченность образца; $E$ – внешнее электрическое поле. Согласно формуле (3.1), наблюдаемый сдвиг резонансного поля ФМР в область более низких полей указывает на уменьшение намагниченности образца во внешнем электрическом поле, а более детальное исследование зависимости величины сдвига от значения прикладываемого электрического поля (рис. 46б) – на нелинейный характер изменения намагниченности образца под действием внешнего электрического поля.

С другой стороны, результаты исследования данного образца методами магнито-диэлектрической спектроскопии указывают на сильную зависимость его диэлектрической свойств от внешнего магнитного поля. На рисунке 47 приведена зависимость емкости исследуемого образца нанокомпозитного материала $BaTiO_3$:Co от величины приложенного внешнего магнитного поля. Поскольку образец представлял собой тонкую пластину, покрытую с обеих сторон тонкопленочными золотыми электродами, постольку его электроемкость может быть определена из формулы емкости ($C$) плоского конденсатора:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon(H) S}{d}, \tag{3.2}$$

где $\varepsilon_o$ – диэлектрическая константа, $\varepsilon$ - диэлектрической проницаемостью нанокомпозитного материала $BaTiO_3$:Co, а величины $S$ и $d$ – площадь и толщина пластины $BaTiO_3$, на основе которой синтезирован данный материал, соответственно. Из рисунка 47 видно, что относительное изменение емкости образца, которая, согласно формуле, определяется только диэлектрической проницаемостью нанокомпозитного материала, достигает 5% во внешнем магнитном поле 2 Тл. Это указывает на рост величины электрической поляризации ионно-синтезированного материала во внешнем магнитном поле за счет возрастание величины ε.

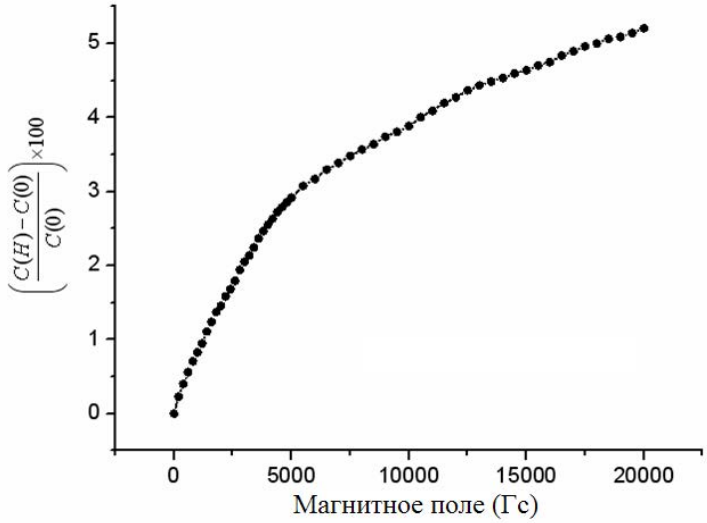


Рисунок 47 – Зависимость электроемкости пластины $BaTiO_3$, имплантированной кобальтом с дозой $1.0\times10^{17}$ ион/см$^2$, от величины приложенного магнитного поля.

## *3.4. Магнитные свойства нанокомпозитных материалов на основе квантового параэлектрика $SrTiO_3$ с наночастицами Co и Fe*

Измеренные в in-plane геометрии кривые намагниченности пластинок титаната стронция, имплантированных ионами кобальта или железа при разных значениях дозы (D), представлены на рисунке 48.

Установлено, что при малых экспериментальных значений $D = 0.5\times10^{17}$ ион/см$^2$ имплантированные кобальтом пластинки $SrTiO_3$ проявляют суперпарамагнитный отклик при комнатной температуре, т.е. наведенная намагниченность сначала линейно растет с ростом магнитного поля, а затем проявляет эффект насыщения при более высоких значениях магнитного поля (кривая 1 на рис.48а). При дозе имплантированного кобльта $D = 1.0\times10^{17}$ ион/см$^2$ наблюдается слабый ферромагнетизм, что выражено появлением узкого, по ширине, гистерезиса в малых магнитных полях (кривая 2 на рис. 48а). С дальнейшим ростом количества внедренной примеси кобальта ($D = 1.5\times10^{17}$ ион/см$^2$) облученные пластинки титаната стронция проявляют сильные ферромагнитные свойства, о чем свидетельствует наблюдение широкой петли магнитного гистерезиса с параметрами – коэрцитивное поле $B_c \sim 50$ мТ и отношением остаточной намагниченности ($M_r$) к намагниченности насыщения ($M_s$) равному $M_r/M_s \sim 0.5$-$0.6$ (кривая 3 на рис. 48а). Таким образом, исходя из представленных на рисунке 48а экспериментальных кривых, можно проследить динамику развития магнитного отклика в пластинках титаната стронция с ростом количества имплантированной примеси кобальта: переход из суперпарамагнитного в ферромагнитное состояние при комнатной температуре.

**а) Co:SrTiO$_3$** **б) Fe:SrTiO$_3$**

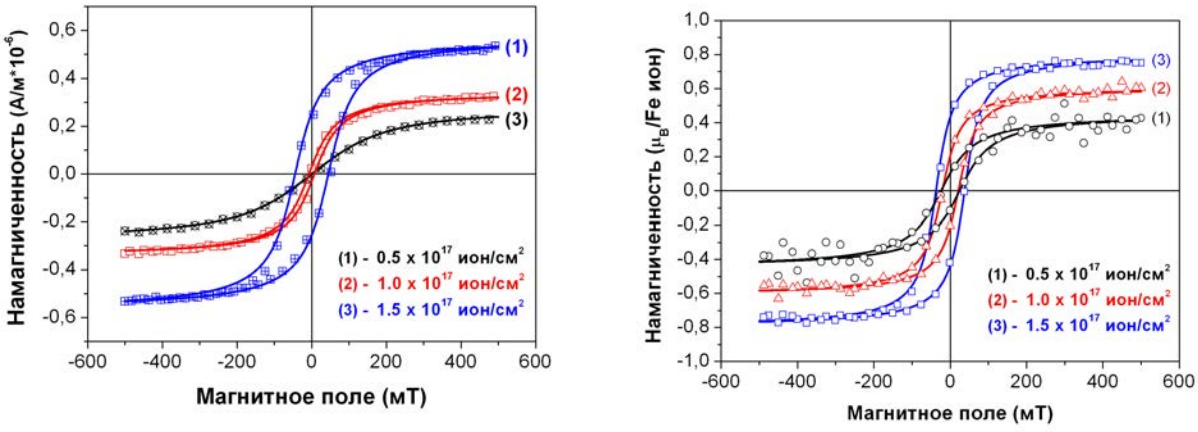


Рисунок 48 – Кривые намагничивания пластин $SrTiO_3$, имплантированных *с различными дозами:* а) ионами $Co^+$ и б) ионами $Fe^+$. Здесь символы – экспериментальные данные, а

сплошные кривые – результат моделирования (см. п.4.2, раздел 4), $T_{изм}$=300 К.

Отметим, что подобная эволюция магнитных свойств с ростом дозы имплантации наблюдалась и образцах $SrTiO_3$, имплантированных ионами железа, за исключением того факта, что заметный ферромагнетизм при комнатной температуре наблюдался уже при дозе $D = 0.5\times10^{17}$ ион/см$^2$ (Рис. 48б).

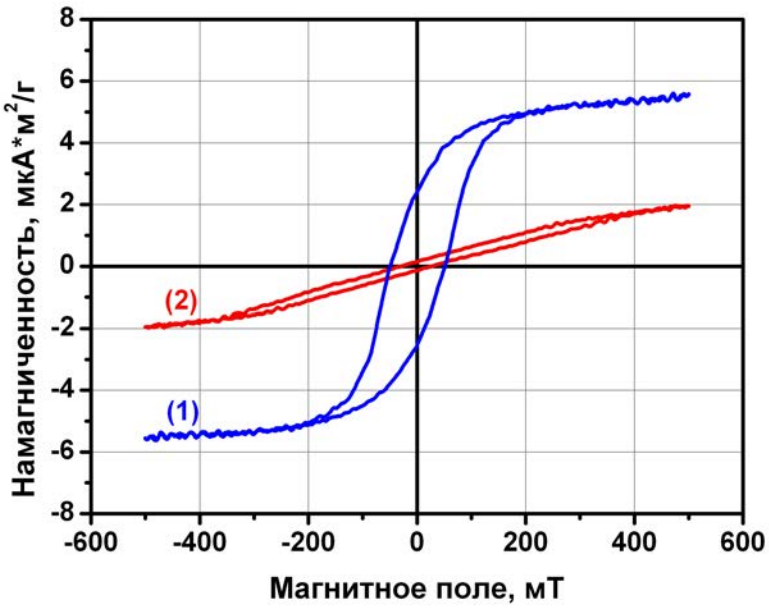


Рисунок 49 – Кривые намагниченности пластинки $SrTiO_3$, имплантированной кобальтом при дозе $1.5\times10^{17}$ ион/см$^2$, для двух предельных ориентаций магнитного поля: (1) – в плоскости пластинки, (2) – перпендикулярно плоскости пластинки ($T_{изм}$=300 К).

Исследования угловой зависимости петли магнитного гистерезиса для пластинок титаната стронция, имплантированных как кобальтом, так и железом показали, что наблюдаемый в этом образцах ферромагнетизм проявляет анизотропию формы, т.е. имеется “легкая” плоскость намагниченности, что характерно для тонкой ферромагнитной пленки. С одной стороны установлено, что форма и параметры петли магнитного гистерезиса не меняются при изменении ориентации магнитного поля в in-plane геометрии, что свидетельствует об отсутствии магнитной анизотропии в плоскости образца. С

другой стороны, на рисунке 49, представлены петли магнитного гистерезиса, регистрируемые при двух предельных (параллельной или перпендикулярной) ориентациях приложенного магнитного поля по отношению к плоскости пластинки, имплантированной кобальтом с дозой $1.5\times10^{17}$ ион/см$^2$. Как видно из рисунка, при сканировании магнитного поля, приложенного перпендикулярно плоскости пластинки (out-of-plane геометрия), достичь насыщения для намагниченности не удается даже при максимальном значении поля 500 мТл. Это указывает на то, что направление нормали к плоскости имплантированной пластинки является осью «трудного» намагничивания.

Для выявления температуры фазового перехода ($T_c$) из магнитного в немагнитное состояние были проведены измерения намагниченности в имплантированных кобальтом образцах титаната стронция в широком температурном интервале от 200 до 850 $^oK$. На рисунке 50 представлены термомагнитные измерения для пластинок титаната стронция, имплантированных кобальтом с различными значениями флюенса. Как видно, намагниченность образцов практически не меняется вплоть до температуры 600 K. Далее следует резкий спад намагниченности, ускоряющийся по мере приближения к точке Кюри и достигающий минимума при температуре $T_c$ ~700 K. Вслед за прохождением точки Кюри намагниченность кристалла падает до нулевого значения. Таким образом, температура магнитного упорядочивания для всех исследуемых образцов имеет значение $T_c$ ~700 K, в то время как для объемного (массивного) кобальта она составляет величину $T_c$=1273 K. Для контроля возможных фазовых превращений во время термомагнитных измерений проводился повторный нагрев образцов и регистрация термомагнитных кривых. Установлено, что магнитный отклик (ферромагнетизм) во всех имплантированных пластинках титаната стронция исчезает после первого высокотемпературного нагрева образцов на воздухе. Другими словами, намагниченность облученного слоя титаната стронция имеет, с точностью ошибки измерения, нулевое значение при повторной регистрации термомагнитных кривых. Как показал элементный микроанализ

таких немагнитных образцов, содержание кобальта в матрице $SrTiO_3$ практически не изменилось. Этот результат предполагает окисление металлической (магнитной) фазы кобальта в процессе термомагнитных измерений и формирование в титанате стронция немагнитных (или антиферромагнитных) фаз на основе кобальта (различных окислов металла, шпинели и т.п.).

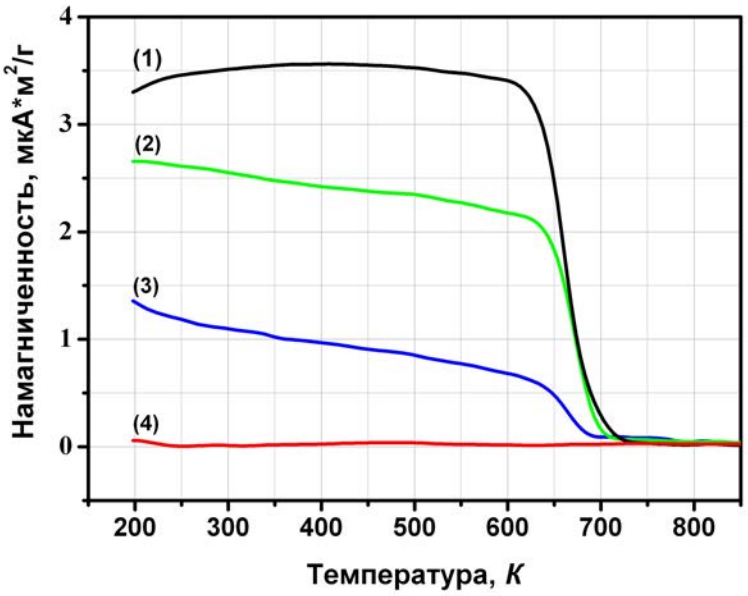


Рисунок 50 – Термомагнитные кривые для пластинок титаната стронция, имплантированных ионами кобальта при различных значениях дозы: (1) -$1.5\times10^{17}$ ион/см$^2$, (2) - $1.0\times10^{17}$ ион/см$^2$, (3) - $0.5\times10^{17}$ ион/см$^2$, (4) - повторное сканирование образца с максимальной дозой.

Результаты измерений спектров магнитного резонанса в Fe-имплантированном $SrTiO_3$, регистрируемых в «in-plane» и «out-of-plane» геометриях при комнатной температуре, представлены на рисунке 51. Как видно из рисунка, в спектрах магнитного резонанса наблюдаются как узкие ЭПР линии, так и широкие сигналы ФМР. Наличие ЭПР линий свидетельствует о том, что часть имплантированной примеси железа в виде парамагнитных $Fe^{3+}$ ионов замещает «домашние» катионы титана в кристаллической структуре $SrTiO_3$ изоморфным образом. С другой стороны, наблюдение сигналов ФМР

указывает, что другая, значительная часть примеси находится в форме ферромагнитных наночастиц металлического железа.

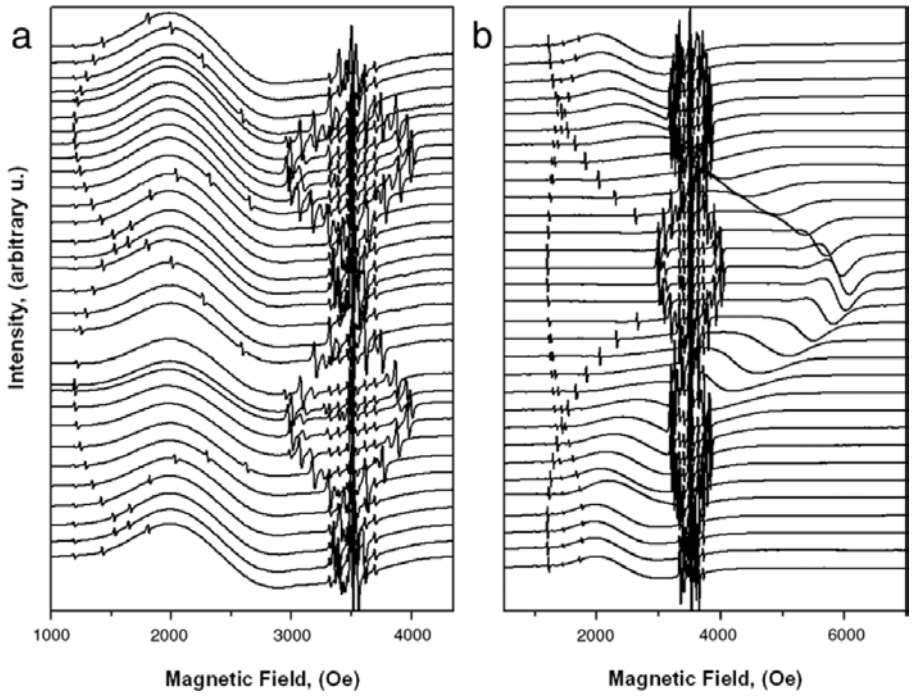


Рисунок 51 – Спектры магнитного резонанса Fe-имплантированного $SrTiO_3$ при различных ориентациях постоянного магнитного поля при его вращении: (a) - в плоскости пластинки («in-plane» геометрия), (b) – перпендикулярно плоскости пластинки («out-of-plane» геометрия)

Как было упомянуто выше, спектры ФМР регистрировались в двух стандартных геометриях: вращение постоянного магнитного поля в плоскости имплантированной пластинки («in-plane» геометрия) и вне плоскости имплантированной пластинки по направлению к нормали плоскости («out-of-plane» геометрия). Проведенные в «in-plane» геометрии исследования Fe-имплантированных пластинок SrTiO3 не выявили угловой зависимости положения сигналов ФМР при вращении постоянного магнитного поля в плоскости пластинки (рис 51a). Для «out-of-plane» геометрии образец размещался на держателе образцов таким образом, чтобы переменное микроволновое магнитное поле лежало в плоскости пластинки, а постоянное магнитное поле вращалось от имплантированной плоскости по направлению к нормали к поверхности пластинки. Результаты наших «out-of-plane» измерений

однозначно указывают на существование одноосной магнитной анизотропии в Fe-имплантированном $SrTiO_3$, в согласии с нашими статическими измерениями. А именно, когда направление постоянного магнитного поля параллельного плоскости пластинки сигнал ФМР смещается в низкополевую область спектра. Напротив, когда постоянное магнитное поле перпендикулярного плоскости пластины сигнал смещается в высокополевую область спектра (рис 51b). Более детализированная угловая зависимость величины резонансного поля сигнала ФМР, полученная из «out-of-plane» измерений, представлена на рисунке 52. Следует отметить, что наблюдаемая угловая зависимость положения сигнала ФМР очень схожа с поведением сигналов ФМР в гранулярных магнитных пленках.

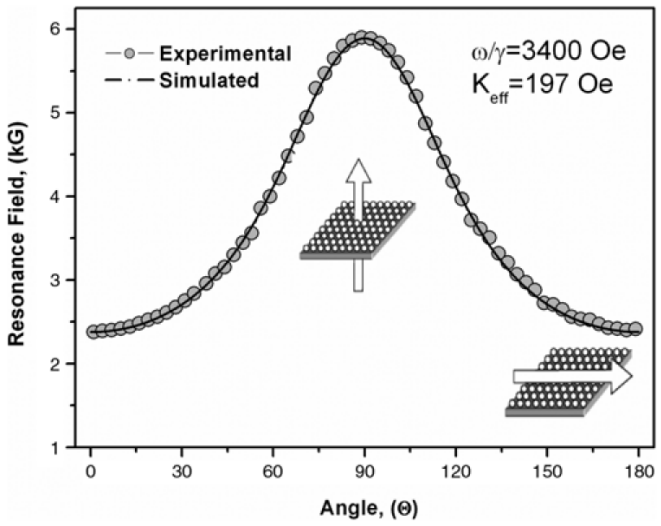


Рисунок 52 – Угловая зависимость резонансного поля ФМР, зарегистрированная при вращении постоянного магнитного поля в плоскости перпендикулярной к поверхности Fe-имплантированной пластинки $SrTiO_3$. Сплошная линия и кружки соответствуют рассчитанным и экспериментальным значениям, соответственно

Другой из интересных особенностей спектров ФМР является том, что линии ФМР имеют более узкую ширину для перпендикулярной ориентации (350 Э), в то время как значительное уширение лини до 1000 Э наблюдается в параллельной ориентации. В нашем случае резонансный сигнал от гранулярного магнитного слоя рассматривается как результат коллективного движения магнитных моментов наночастиц, т.е. он может быть описан в

приближении макроскопической намагниченности гранулярного слоя, как системы в целом. В рамках этого приближения сигнал ФМР можно анализировать, как сигнал, происходящий от тонкой магнитной пленки с некоторыми эффективными значениями намагниченности и *g*-фактора. Значения g-фактора и намагниченности ($M_{эфф.}$) были рассчитаны используя хорошо известные формулы Кителя [41] и были получены значения g=2.059 и $M_{эфф.}$=197 Гс, соответственно. Рассчитанные значения намагниченности ионно-синтезированных нанокомпозитных материалов Fe:$SrTiO_3$ находятся в хорошем согласии со значениями, полученными нами из статических измерений методом индукционной магнитометрии.

### *3.5. Магнитные свойства нанокомпозитных материалов на основе пьезоэлектрика PZT с имплантированными наночастицами Fe и Ni*

Кривые намагничивания пьезоэлектрических пластин цирконат-титаната свинца $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT), имплантированных с различной дозой ионами железа или никеля, приведены на рисунке 53. Для пластин PZT, имплантированных железом, с увеличением дозы имплантации наблюдается рост намагниченности образцов и эволюция магнитного отклика от суперпарамагнитного к ферромагнитному состоянию при комнатной температуре. Напротив пластины PZT, имплантированные ионами никеля, проявляют при комнатной температуре либо парамагнитные свойства, либо, при максимальной дозе имплантации, суперпарамагнитный отклик.

Детальные исследования угловой зависимости кривых намагничивания (рисунок 54) показали, что магнитное поведение ионно-синтезированных образцов нанокомпозитных материалов Fe(Ni):PZT типично для тонких гранулярных магнитных пленок: в плоскости (“in-plane”) образцы являются магнитно-изотропными и легко намагничиваются, в то время как в “out-of-

plane" геометрии измерения насыщение не наблюдается даже при максимальном значении магнитного поля 500 мТл.

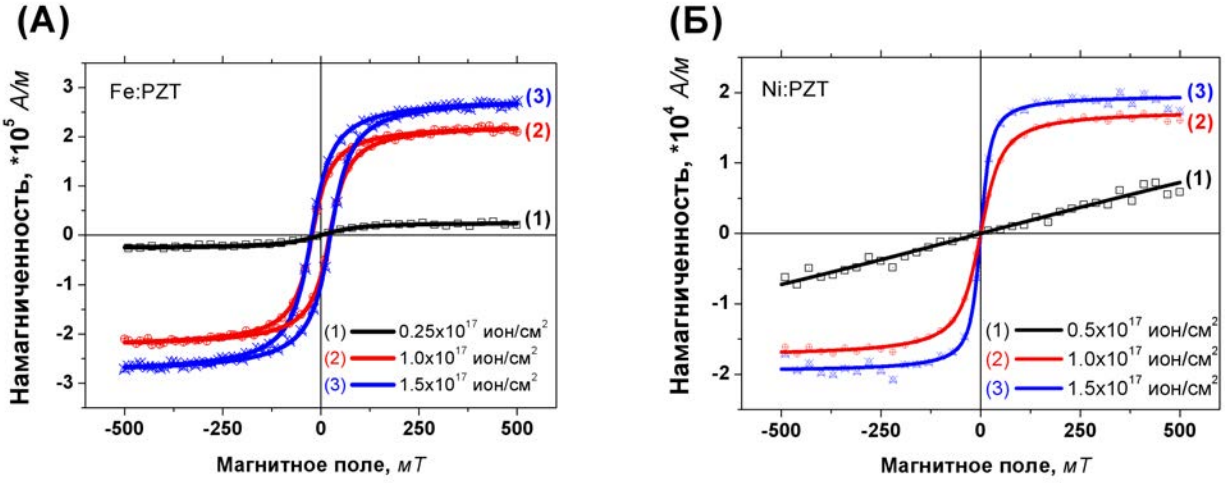


Рисунок 53 – Кривые намагничивания для пьезоэлектрических пластин PZT, имплантированных *с различной дозой* либо (А) - ионами $Fe^+$, либо (Б) - ионами $Ni^+$. Здесь символы соответствуют экспериментальным данным, а сплошные линии – результатам их моделирования (см. п.4.2 раздел 4). Магнитное поле во время измерений было ориентировано вдоль плоскости образцов, $T_{изм}$=300 К.

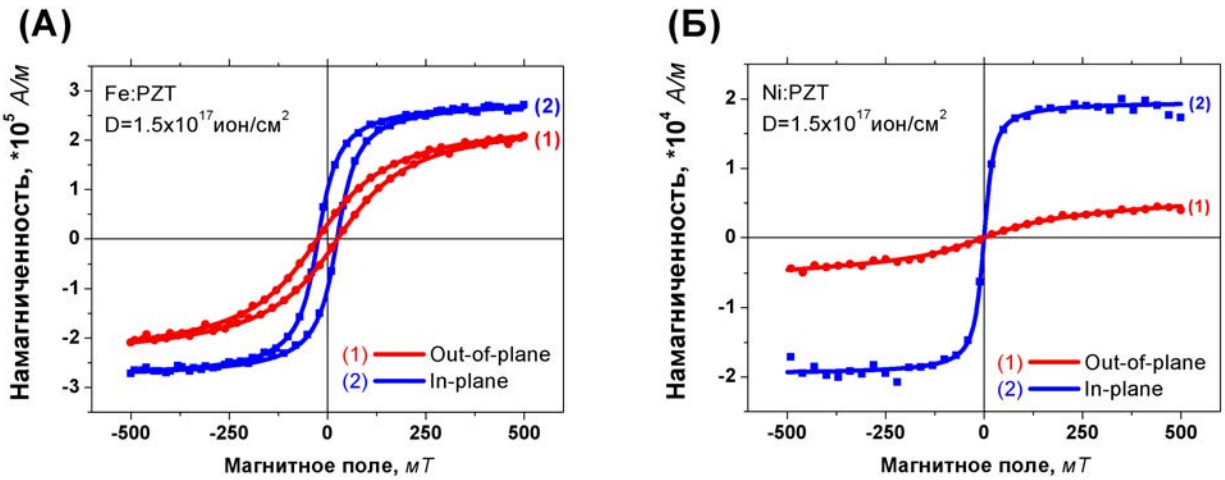


Рисунок 54 – Кривые намагничивания пьезоэлектрических пластин PZT, имплантированных с дозой $1.5\times10^{17}$ ион/см$^2$ либо (А) - ионами $Fe^+$, либо (Б) - ионами $Ni^+$, *для двух предельных ориентаций сканирующего магнитного поля:* (1) – в плоскости пластинки, (2) – перпендикулярно плоскости пластинки ($T_{изм}$=300 К).

В результате проведенных измерений были получены экспериментальные зависимости различных магнитных параметров ионно-синтезированных нанокомпозитных материалов на основе PZT от дозы имплантации и химического типа внедренной магнитной примеси. На рисунке 55, в качестве примера, показано влияние дозы имплантации железа на намагниченность насыщения, коэрцитивное поле, а также на отношение величин остаточной намагниченности к намагниченности насыщения в нанокомпозитном материале Fe:PZT.

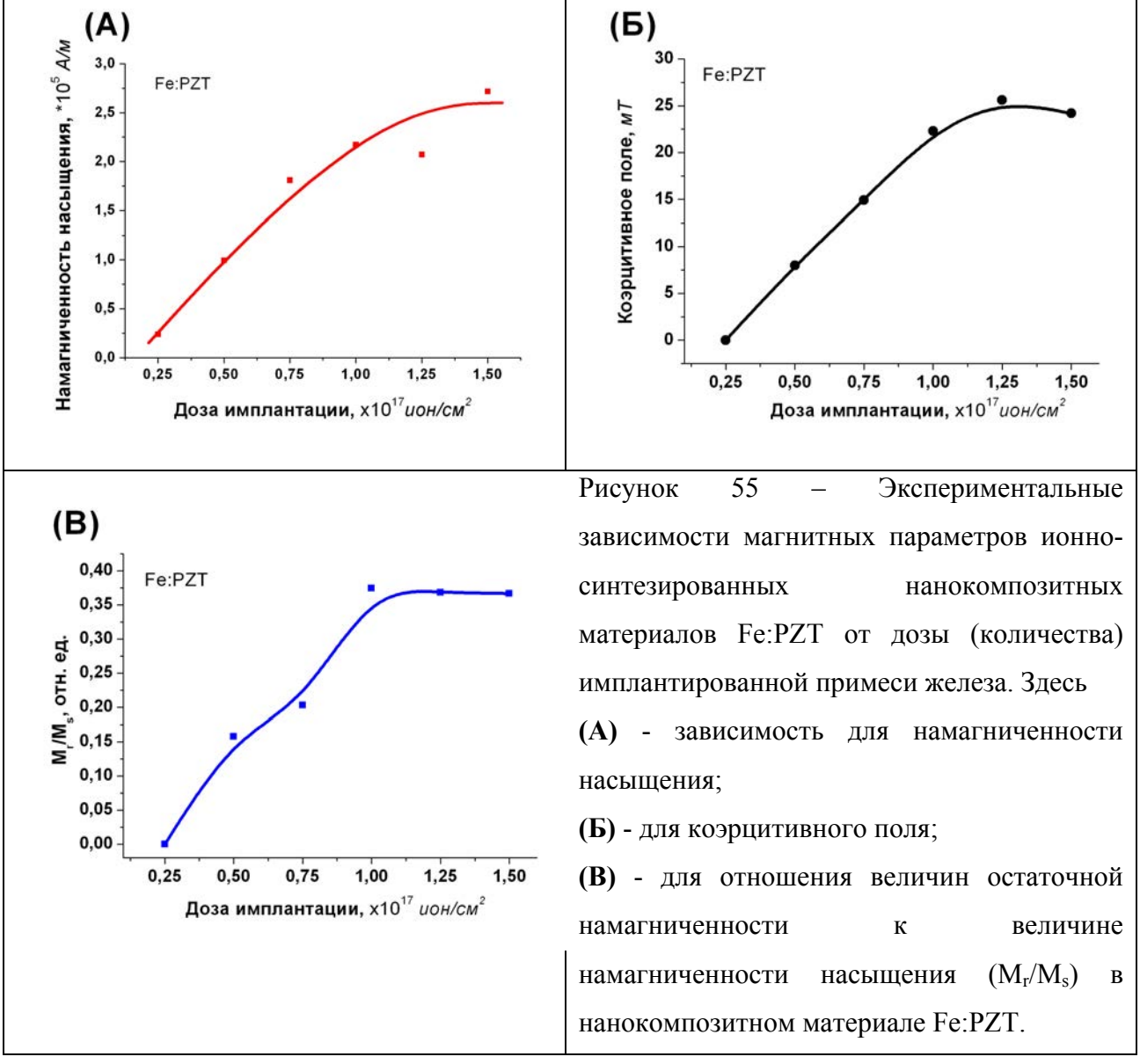


Рисунок 55 – Экспериментальные зависимости магнитных параметров ионно-синтезированных нанокомпозитных материалов Fe:PZT от дозы (количества) имплантированной примеси железа. Здесь

**(А)** - зависимость для намагниченности насыщения;

**(Б)** - для коэрцитивного поля;

**(В)** - для отношения величин остаточной намагниченности к величине намагниченности насыщения ($M_r/M_s$) в нанокомпозитном материале Fe:PZT.

Из представленных на рисунке зависимостей видно, что, на начальном этапе, с ростом дозы (количества) имплантированных ионов железа значения величин остаточной намагниченности и коэрцитивного поля монотонно нарастают, что обуславливает переход ионно-синтезированных нанокомпозитных материалов из суперпарамагнитного в ферромагнитное состояние при комнатной температуре. Однако при дозах более, чем $1.0\times10^{17}$ ион/см$^2$, полученные зависимости проявляют эффект насыщения: значения всех магнитных параметров нанокомпозита Fe:PZT практически перестает зависеть от количества внедренной примеси железа. Наблюдение эффекта насыщения подтверждает формирование дальнего магнитного порядка в наноструктурированной системе, полученной на основе пьезоэлектрической матрицы PZT с имплантированными наночастицами железа.

***Выводы по разделу***

1. Проведены исследования магнитных и магнитоэлектрических свойств широкой серии различных образцов – сегнетоэлектрика титаната бария ($BaTiO_3$), параэлектрика титаната стронция ($SrTiO_3$) и пьезоэлектрика цирконат-титаната свинца (PZT), имплантированных ионами $Co^+$, $Fe^+$ или $Ni^+$ с высокими дозами. Результаты магнитных измерений подтверждают установленный ранее на предыдущих этапах НИР факт формирования магнитных наночастиц 3d-металлов (кобальта, железа или никеля) в имплантированном слое вышеназванных оксидных материалов.

2. Установлено, что ионно-синтезированные нанокомпозитные материалы на основе матриц $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и PZT с имплантированными наночастицами кобальта или железа проявляют ферромагнитные свойства при комнатной температуре и магнитную анизотропию, характерную для тонких гранулярных магнитных пленок. Напротив, нанокомпозитные образцы, содержащие имплантированные наночастицы никеля, проявляют слабый магнитный отклик

и суперпарамагнитные свойства при комнатной температуре. Последующий термический отжиг имплантированных образцов $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и PZT на воздухе при температурах выше 600-700 K подавляет наведенный ионной имплантацией магнетизм.

3. Получены экспериментальные зависимости магнитных параметров (намагниченности насыщения, коэрцитивного поля, магнитной анизотропии и др.) ионно-синтезированных нанокомпозитных материалов на основе $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и PZT от дозы имплантации (количества) и химического типа внедренной магнитной примеси (Co, Fe или Ni), а также от температуры и продолжительности последующего термического отжига.

4. Методами магнитного резонанса и магнитодиэлектрической спектроскопии выявлена сильная магнитоэлектрическая взаимосвязь между ионно-синтезированными наночастицами кобальта и содержащей их сегнетоэлектрической матрицы $BaTiO_3$. Это открывает перспективы использования ионно-синтезированных материалов в качестве новых нанокомпозитных мультиферроиков.

## 4. Теоретическая интерпретация результатов измерений структурных, магнитных и магнитоэлектрических свойств ионно-синтезированных мультиферроиков, включая разработку физических моделей глубинного распределения внедренной магнитной примеси в образцах, полученных путем ионной имплантации.

### *4.1 Особенности микроструктуры ионно-синтезированных нанокомпозитных мультиферроиков. Двухслойная модель для глубинного распределения концентрации и фазового состояния примеси 3d-элементов, имплантированных в матрицы $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и PZT*

Совокупный анализ результатов структурных исследований элементно-фазового состава различных образцов нанокомпозитных материалов, полученных на основе $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и PZT путем ионной имплантации магнитных 3d-элементов (Co, Fe и Ni), позволяет заключить, что микроструктура полученных материалов достаточно сложная. Спектроскопические методы исследования (оптическая, мессбауэровская и магниторезонансная спектроскопия) в сочетании с методами просвечивающей электронной микроскопии поперечного среза образцов показали, что имплантированная примесь 3d-элементов не только неоднородно распределяется по глубине облученного слоя, но и может находиться в различных фазовых и валентных состояниях. Более конкретно, имплантированная примесь была найдена как в форме наноразмерных частиц магнитных металлов Co, Fe, Ni или их оксидов – CoO, $Fe_2O_3$, NiO и др., так и в форме магнитных ионов примеси ($Co^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$ или $Ni^{3+}$), диспергированных в кристаллических узлах или междоузельных позициях структуры оксидного материала. Было установлено, что долевое соотношение между детектируемыми фазовыми и валентными состояниями примеси определяется как режимами и параметрами ионной имплантации, так и температурой, продолжительностью и средой последующей термической обработки имплантированных образцов.

В целом, совокупность полученных результатов структурных исследований может быть формализована в рамках двухслойной модели для глубинного распределения концентрации и фазового состояния примеси 3d-элементов, имплантированных в матрицу $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ или PZT. В основе модели лежит положение, что модифицированная имплантацией область облученного материала может быть формально разбита на два слоя, различающиеся по концентрации и валентному состоянию внедренной примеси. В первом приповерхностном тонком слое с толщиной ~ 20 нм сосредоточено большинство имплантированной примеси 3d-элементов. В нем формируется основная магнитная фаза примеси в форме металлических наночастиц Co, Fe или Ni (валентное состояние – ноль). За ним следует второй слой с низкой концентрацией примеси 3d-элементов. В этом более заглубленном и протяженном по толщине слое формируется фаза твердого раствора в виде 3d ионов примеси (валентное состояние – 2+, 3+ или 4+), локализованных в различных структурных позициях имплантированного материала.

Предложенная нами двухслойная модель глубинного распределения имплантированной примеси хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными. В качестве типичного примера, на рисунках 56-57 представлены результаты микроскопии высокого разрешения образца $BaTiO_3$, имплантированных ионами железом с дозой $0.75\times10^{17}$ ион/см$^2$. Из рисунков видно, что ионы железа проникают в титанат бария на глубину до 60 нм. При этом по глубине область имплантации, в целом, можно разделить на характерные зоны, и только в первых двух зонах сосредоточена имплантированная примесь железа:

I. Приповерхностная зона (~20-25 нм) – скопления металлических наночастиц железа.

II. Далее идет поликристаллическая/аморфная зона (~30-35 нм), где железо не образует металлических частиц, а в структуре матрицы иногда видны различные кристаллические блоки.

III. Граница раздела модифицированная область – монокристалл $BaTiO_3$. Область более близкая к поверхности (20 нм) содержит большое количество дефектов. Это видно по искажению изображения решетки. Затем искажения постепенно исчезают, и наблюдается переход в совершенный монокристалл.

IV. Монокристаллическая область титаната бария.

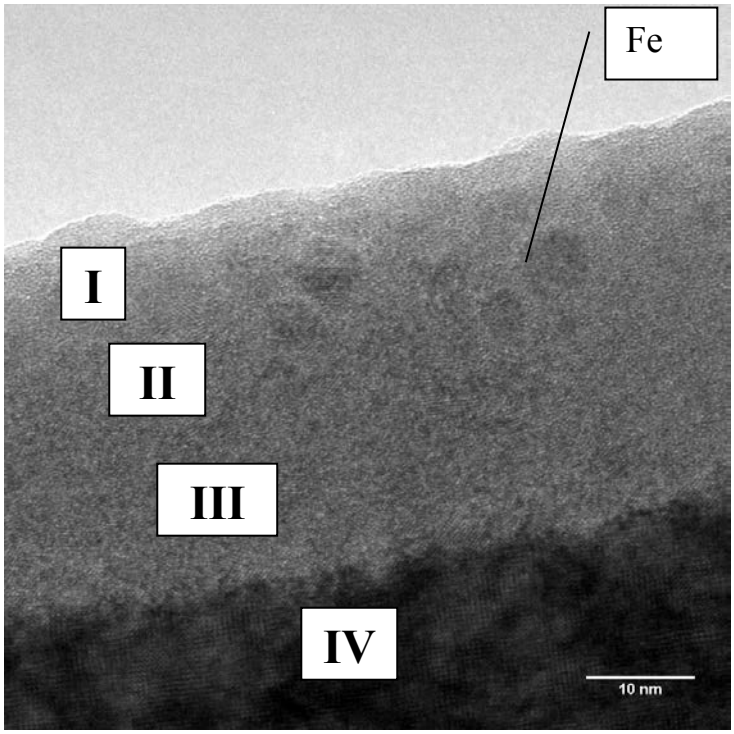


Рисунок 56 – Изображение поперечного среза пластин $BaTiO_3$, имплантированного железом с дозой $0.75\times10^{17}$ ион/см$^2$. Зона I содержит большое количество частиц металлического железа; зона II – поликристаллическая/аморфная зона с ионами железа; зона III – граница раздела модифицированная область – монокристалл $BaTiO_3$; зона IV – монокристаллический титанат бария.

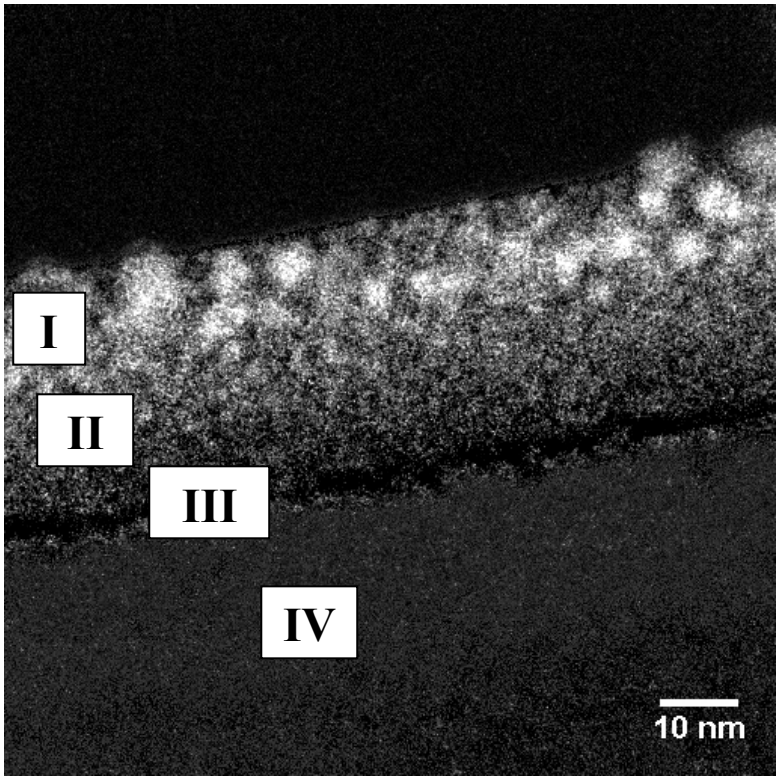


Рисунок 57 – Элементно-селективное (EFTEM) изображение приповерхностных слоев титаната бария, имплантированного железом с дозой $0.75\times10^{17}$ ион/см$^2$.

### *4.2 Анализ результатов магнитных измерений. Средние размеры и концентрация ионно-синтезированных наночастиц Co, Fe и Ni*

Моделирование кривых намагничивания различных образцов нанокомпозитных материалов на основе $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и PZT позволило определить значения среднего диаметра и концентрации ионно-синтезированных частиц кобальта, железа и никеля.

В случае суперпарамагнитного поведения образцов, т.е. отсутствие магнитного гистерезиса при комнатной температуре, экспериментальные кривые намагничивания были смоделированы, используя формулу Ланжевена [41]:

$$M = M_S \cdot \left( \coth(x) - \frac{1}{x} \right), \tag{4.1}$$

где $M$ – экспериментальное значение намагниченности образца при заданном значении индукции магнитного поля $B$; $M_s$ – намагниченность насыщения исследуемого образца, равная $M_s=N_p \cdot M_o \cdot \langle V_p \rangle$; а переменная $x=M_o \cdot \langle V_p \rangle \cdot B/k_B \cdot T$. Постоянными величинами в формуле (4.1) являлись: $M_o$ – намагниченность насыщения объемного магнитного материала (кобальта, железа или никеля); $k_B$ – постоянная Больцмана и $T$ – температура измерения; а варьируемыми параметрами: $N_p$ – концентрация ионно-синтезированных магнитных наночастиц и $\langle V_p \rangle$ – средний объем наночастиц.

В случае ферромагнитного поведения образцов, наличие магнитного гистерезиса, кривые намагничивания моделировались с помощью эмпирической формулы, предложенной в работе [42]:

$$M = M_S \frac{2}{\pi} \cdot \text{arctg}\left( \frac{B \pm B_S}{B_T} \right), \qquad (4.2)$$

где $B_s$ – коэрцитивное поле; $B_T$ – значение порогового поля анизотропии, при достижении которого намагниченность образца становится однородной. Результаты моделирования экспериментальных кривых приведены в Таблицах 3, 4 и 5 для нанокомпозитных образцов на основе $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и PZT, соответственно.

Таблица 3 – Значения среднего диаметра и концентрации магнитных наночастиц Co, Fe и Ni, синтезированных *в сегнетоэлектрической матрице* $BaTiO_3$ при различных дозах имплантации.

| **Образец** | **Доза имплантации ($\times 10^{17}$ ион/см$^2$)** | **Тип наночастицы** | **Концентрация наночастиц ($\times 10^{23}$ м$^{-3}$)** | **Диаметр наночастиц (нм)** |
|---|---|---|---|---|
| **CoBT-1** | **0.5** | **Co** | **7.7±0.2** | **5.0±0.5** |
| **CoBT-2** | **1.0** | **Co** | **13.0±0.2** | **5.5±0.5** |
| **CoBT-3** | **1.5** | **Co** | **7.5±0.2** | **7.5±0.5** |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **FeBT-1** | **0.75** | **Fe** | **4.4±0.2** | **6.5±0.5** |
| **FeBT-2** | **1.5** | **Fe** | **0.7±0.2** | **9.5±0.5** |
| **NiBT-1** | **1.5** | **Ni** | **2.3±0.2** | **10.0±0.5** |

Таблица 4 – Значения среднего диаметра и концентрации магнитных наночастиц Co и Fe, синтезированных *в параэлектрической матрице* $SrTiO_3$ при различных дозах имплантации.

| **Образец** | **Доза имплантации ($\times 10^{17}$ ион/см$^2$)** | **Тип наночастицы** | **Концентрация наночастиц ($\times 10^{23}$ м$^{-3}$)** | **Диаметр наночастиц (нм)** |
|---|---|---|---|---|
| **CoST-1** | **0.5** | **Co** | **7.7±0.2** | **4.0±0.5** |
| **CoST-2** | **1.0** | **Co** | **23.8±0.2** | **5.0±0.5** |
| **CoST-3** | **1.5** | **Co** | **21.8±0.2** | **6.0±0.5** |
| **FeST-1h** | **0.5** | **Fe** | **5.4±0.2** | **5.0±0.5** |
| **FeST-2h** | **1.0** | **Fe** | **8.4±0.2** | **6.0±0.5** |
| **FeST-3h** | **1.5** | **Fe** | **19.3±0.2** | **5.5±0.5** |

Таблица 5 – Значения среднего диаметра и концентрации магнитных наночастиц Fe и Ni, синтезированных *в пьезоэлектрических пластинах* PZT при различных дозах имплантации.

| **Образец** | **Доза имплантации ($\times 10^{17}$ ион/см$^2$)** | **Тип наночастицы** | **Концентрация наночастиц ($\times 10^{23}$ м$^{-3}$)** | **Диаметр наночастиц (нм)** |
|---|---|---|---|---|
| **Fe:PZT-1** | **0.25** | **Fe** | **2.4±0.2** | **5.0±0.5** |
| **Fe:PZT-2** | **0.5** | **Fe** | **5.0±0.2** | **5.0±0.5** |
| **Fe:PZT-3** | **0.75** | **Fe** | **6.4±0.2** | **5.5±0.5** |
| **Fe:PZT-4** | **1.0** | **Fe** | **11.0±0.2** | **6.0±0.5** |
| **Fe:PZT-5** | **1.25** | **Fe** | **9.2±0.2** | **6.5±0.5** |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Fe:PZT-6** | **1.5** | **Fe** | **11.4±0.2** | **6.5±0.5** |
| **Ni:PZT-1** | **0.5** | **Ni** | **не определено** | **не определено** |
| **Ni:PZT-2** | **1.0** | **Ni** | **2.8±0.2** | **6.0±0.5** |
| **Ni:PZT-3** | **1.5** | **Ni** | **0.3±0.2** | **6.5±0.5** |

Анализ всей совокупности данных таблиц показывает, что средний диаметр ионно-синтезированных наночастиц кобальта, железа и никеля варьируется в зависимости от дозы имплантации в пределах от 4 до 10 нм, а их концентрация в значительно более широком диапазоне от $0.3\times10^{23}$ до $23.8\times10^{23}$ частиц/м$^3$. Заметим, что полученные из моделирования магнитных кривых значения средних размеров магнитных наночастиц, хорошо согласуются с экспериментально полученными значениями размеров наночастиц из анализа структурных исследований данных нанокомпозитных материалов методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Как следует из анализа табличных значений, в нанокомпозитных материалах, содержащих имплантированные наночастицы кобальта или железа, наблюдаемый переход к ферромагнитному состоянию образцов с возрастанием дозы имплантации связан не только с ростом размеров наночастиц, а, в основном, со значительным увеличением их концентрации в ионно-синтезированном материале. Напротив, образцы, содержащие имплантированные наночастицы никеля, проявляют только суперпарамагнитные свойства даже при максимальной дозе имплантации. Не смотря на то, что синтезированные наночастицы никеля по своим размерам не уступают ионно-синтезированным наночастицам кобальта или железа и даже, зачастую, превышают их размеры, моделирование показывает, что концентрация наночастиц никеля в материале значительно ниже. Вследствие этого между ними отсутствуют магнитные взаимодействия, приводящие к дальнему магнитному порядку и ферромагнетизму. Таким образом, магнитный отклик данных нанокомпозитных материалов определяется индивидуальными магнитными свойствами

наночастиц никеля, которые даже при максимальном рассчитанном значение диаметра (~ 10 нм) проявляют суперпарамагнетизм при комнатной температуре.

### *4.3 Анализ результатов магнитоэлектрических измерений. Сравнение полученных результатов с мировым уровнем*

Взаимосвязь между электрическими и магнитными характеристиками в нанокомпозитных мультиферроиках происходит за счет изменения механических параметров (растяжения, сжатия) при отклике материала на электрическое (или магнитное) поле. Для наглядности это можно представить следующей формулой из работы [43]:

$$\text{МЭЭ}=\frac{\text{Магнитные св-ва}}{\text{Механические св-ва}}\times\frac{\text{Механические св-ва}}{\text{Электрические св-ва}}. \qquad (4.3)$$

Проведенные нами измерения магнитоэлектрических эффектов в ионно-синтезированных нанокомпозитных материалах Co:$BaTiO_3$ (см. п.3.3, раздел 3 данной НИР) позволили рассчитать значение коэффициента *A*, характеризующего степень магнитоэлектрической связи в полученном материале, по формуле, предложенной в работе [44]:

$$A=\frac{\delta H_E}{E}, \qquad (4.4)$$

где *A* – магнитоэлектрическая константа для конкретного типа материала, $\delta H_E$ – сдвиг резонансной линии ФМР в электрическом поле (см. рис. 46, раздел 3 данной НИР), *E* – напряженность электрического поля. Анализ литературных источников (таблица 6) показывает, что в ионно-синтезированном нанокомпозите Co:$BaTiO_3$ величина константы A при комнатной температуре сопоставима и даже превышает величину МЭЭ в ряде образцов мультиферроиков, полученных другими способами в различных научных лабораториях мира.

Таблица 6. – Значения магнитоэлектрической константы A в нанокомпозитных мультиферроиках, синтезированных различными способами

| **Матрица : магнитная примесь** | **Способ синтеза** | ***A*** **(Э·см/кВ)** | **Источник** |
|---|---|---|---|
| PZT : $LiFe_5O_8$ | *Размол и спекание (керамика)* | 0.4 | [45] |
| PZN–PT : $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ | *метод зонной плавки* | 5.3 | [46] |
| PMN-PT : $Y_3Fe_5O_{12}$ | *Склеивание наноразмерных слоев* | 5.4 | [44] |
| **$BaTiO_3$ : Co** | ***Ионная имплантация*** | **6.0** | **Данная НИР** |
| PMN–PT : $Zn_{0.1}Fe_{2.9}O_4$ | *Совместное осаждение в вакууме с центрифугированием* | 23 | [47] |

### *4.4 Выводы по разделу*

1. Предложена двухслойная модель имплантированной магнитными ионами области исходной кристаллической подложки. Слои различаются по концентрации и валентному состоянию внедренной примеси. В первом приповерхностном тонком слое с толщиной ~ 20 нм сосредоточено большинство имплантированной примеси 3d-элементов. В нем формируется основная магнитная фаза примеси в форме металлических наночастиц Co, Fe или Ni (валентное состояние – ноль). За ним следует второй слой с низкой концентрацией примеси 3d-элементов. В этом более заглубленном и протяженном по толщине слое формируется фаза твердого раствора в виде 3d ионов примеси, локализованных в различных структурных позициях имплантированного материала с соответствующей окружению валентностью внедренных ионов. Предложенная нами двухслойная модель глубинного

распределения имплантированной примеси хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными.

2. Оценены размеры частиц кобальта, железа и никеля в матрицах титаната бария, стронция и PZT, которые лежат в диапазоне 4-10 нанометров.

3. Ионно-синтезированные нанокомпозитные материалы проявляют магнитоэлектрический эффект при комнатной температуре, величина которого сопоставима и даже превышает величину эффекта в ряде образцов мультиферроиков, синтезированных другими методами.

## *5 Разработка научно-методических материалов для лабораторной работы: «Демонстрация эффекта суперпарамагнетизма магнитных наночастиц с помощью мессбауэровской спектроскопии».*

Результаты НИР по исследованиям магнитных свойств оксидных материалов ($SiO_2$, $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$), имплантированных ионами изотопа железа $Fe^{57}$ с различной дозой (концентрацией), показали, что мессбауэровская спектроскопия на конверсионных электронах **(МСКЭ)** является уникальной методикой изучения поверхностных и приповерхностных слоев (на глубину до 200 нанометров), содержащих порядка $10^{17}$ атомов железа на квадратный сантиметр площади облученной поверхности образца.

Мессбауэровская спектроскопия конверсионных электронов основана на явлении ядерного гамма-резонанса с регистрацией электронов конверсии, возникающих при релаксации возбужденного состояния резонансных ядер изотопа $^{57}Fe$. Чувствительность параметров сверхтонкого расщепления ядерных уровней к локальному окружению позволяет проводить фазовый и структурный анализ исследуемых образцов. Величина максимального пробега электронов конверсии и фотоэлектронов в оксидных кристаллах (~200 нм) определяет максимальную глубину приповерхностной области, с которой регистрируется мессбауэровский спектр и в которой локализованы имплантированные атомы, а отсутствие отклика от более глубоких слоев обеспечивает максимальную чувствительность метода МСКЭ по сравнению с традиционной мессбауэровской спектроскопией поглощения и рассеяния с регистрацией гамма- и рентгеновских квантов. Зависимость средней энергии электронов конверсии, вышедших с поверхности образца, от глубины, на которой они появились, позволяет получать селективную по глубине информацию в пределах толщины приповерхностного слоя, равной максимальному пробегу конверсионных электронов.

Рисунок 58 – Мессбауэровский спектрометр с возможностью одновременной регистрации 128 спектров.

Для количественного селективного по глубине анализа можно использовать математический аппарат весовых функций для электронов, развитый в ряде работ [48].

Мессбауэровские исследования на электронах конверсии в КФУ проводятся на оригинальном многоуровневом мессбауэровском спектрометре [49] (рисунок 58), имеющем возможность одновременной регистрации 128 мессбауэровских спектров, соответствующих различным дискретным амплитудам импульсов с детектора. Такая возможность позволяет сравнительно быстро проводить селективные по глубине МСКЭ измерения с использованием пропорционального детектора. Тем не менее, для ускорения процесса МСКЭ измерений, приготавливаются специальные образцы, имплантированные ионами железа с обогащением до ~50% по резонансному изотопу $^{57}Fe$ (цена одного грамма металлического железа с изотопной чистотой порядка 98.5% составляет 70-90 тыс. руб.). Размеры образцов ~10×10 мм$^2$. Детектор – газопроточный пропорциональный с рабочей газовой смесью He + 5% $CH_4$ (используются спектроскопически чистые газы гелий и метан). Для улучшения качества селективных по глубине исследований, в процессе измерений температура детектора поддерживается постоянной на уровне

(30±0.5)°C, что позволяет уменьшить колебания коэффициента усиления детектирующей части спектрометра и улучшить селективность по глубине. Среднее время непрерывных измерений для одного образца оксидного полупроводника имплантированного с наименьшей дозой – до 5 суток (120 часов) при мессбауэровском источнике $^{57}$Co активностью ~90 мКюри (среднее время полураспада изотопа $^{57}$Co составляет ~271 день).

Калибровка скоростной шкалы мессбауэровского спектрометра выполняется с помощью отожженных фольг металлического α-Fe, обогащенных по резонансному изотопу до 95%. Калибровка выполняется дважды – до начала серии измерений и после окончания серии измерений (примерно через неделю для наибольшего времени измерений). Сопоставление двух калибровок показало отсутствие временно́го дрейфа измерительной шкалы в пределах статистической погрешности эксперимента.

Математическая обработка экспериментальных мессбауэровских спектров проводится при помощи программы UnivemMS. Результаты обработки интегральных по глубине спектров используются в качестве исходной модели при селективном по глубине анализе. Для селективных по глубине исследований диапазон регистрируемых энергий электронов конверсии разбивается на несколько (от 4 до 10) поддиапазонов, каждый из которых соответствует определенной средней глубине. Таким образом, если разбиение производится на 10 поддиапазонов (в этом случае время измерений максимально и составляет до 5 суток), то пространственное разрешение по глубине составит примерно 20 нанометров.

Если селективный по глубине анализ не требуется, и источник мессбауэровского излучения имеет активность более ~50 мКюри, время измерений составляет 2-3 часа, что вполне укладывается в 4 академических часа стандартного времени занятия лабораторного практикума по мессбауэровской спектроскопии и магнитным материалам.

С целью обучения студентов старших курсов и аспирантов методам исследования магнитных наночастиц, с помощью ионной имплантации

ускоренных ионов были синтезированы опытные образцы наночастиц железа, обогащенного изотопом Fe-57, в матрице кварцевого стекла и разработана методичка для лабораторной работы «Демонстрация эффекта суперпарамагнетизма магнитных наночастиц с помощью мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов». Лабораторная работа предназначена для студентов четвертого курса, приступивших к изучению спецкурса «Магнитные наноструктуры и материалы». Титульный лист данного учебно-методического пособия представлен ниже, а полный текст - приведен в Приложении 3 к данному отчету.

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ
КАФЕДРА ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Ивойлов Н.Г., Дулов Е.Н., Хайбуллин Р.И.,
Ачкеев А.А., Халитов Н.И., Вахитов И.Р., Тагиров Л.Р.

# Демонстрация эффекта суперпарамагнетизма магнитных наночастиц с помощью мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов

Методическое пособие

Издательство Казанского федерального университета

2011

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение сформулируем основные результаты и выводы четвертого этапа НИР:

- разработана теоретическая модель описания сильно-коррелированных систем примере наноскопических Ферми-систем с использованием неэкстенсивного распределения Ферми-Дирака;
- исследованы температурные зависимости внутренней энергии, теплоемкости при различных значениях размера ограниченной геометрии и параметра неэкстенсивности q, соответствующих как притяжению, так и отталкиванию между ферми-частицами. Обнаружены весьма существенные отклонения от подобных зависимостей для идеального Ферми-газа даже при сравнительно небольших отклонениях параметра неэкстенсивности от единицы;
- обнаружено появление асимметрии в предсказанных ранее для идеальных Ферми-систем осцилляций магнитной восприимчивости в зависимости плотности числа частиц в системе, что может служить методом для экспериментального установления значения параметра неэкстенсивности $q$;
- при наносекундной длительности импульсов зондирующего лазерного излучения для кварцевого стекла с наночастицами меди, синтезированными методом ионной имплантации, в спектральной области 450-540 нм обнаружено нелинейное поглощение, в области 550-585 нм – насыщенное поглощение. На основе полученных данных сделано предположение о том, что нелинейное поглощение обусловлено двухфотонными переходами электронов из квазилокализованной *d*-зоны, а нелинейное просветление связано с насыщением плазмонного поглощения;
- синтезированы и измерены спектры оптического поглощения матрицы LiF, содержащей наночастицы золота. Методом Z – сканирования показано, что при мощности более 100 W лазерного пучка с длиной волны 780 nm и

длительностью 150 фсек в композиционной пленке наблюдается нелинейное оптическое поглощения, величина которого сопоставима с наблюдавшейся ранее в монокристаллах различного типа, содержащих наночастицы золота;

- установлено, что композиционные метаматериалы на основе $SiO_2$ с ионно-синтезированными наночастицами меди и серебра проявляют нелинейно-оптические свойства в ближнем ультрафиолетовом спектральном диапазоне на длине волны 354.7 нм. Определены действительная и мнимая составляющие нелинейной восприимчивости третьего порядка $\chi^{(3)}$ метаматериалов. Показано, что величина $\mathrm{Im}\chi^{(3)}$ обусловлена насыщенным поглощением, тогда как значение $\mathrm{Re}\chi^{(3)}$ определяется эффектом самодефокусировки в композиционных материалах;

- проведены исследования магнитных и магнитоэлектрических свойств широкой серии различных образцов – сегнетоэлектрика титаната бария ($BaTiO_3$), параэлектрика титаната стронция ($SrTiO_3$) и пьезоэлектрика цирконат-титаната свинца (PZT), имплантированных ионами $Co^+$, $Fe^+$ или $Ni^+$ с высокими дозами. Результаты магнитных измерений подтверждают установленный ранее на предыдущих этапах НИР факт формирования магнитных наночастиц 3d-металлов (кобальта, железа или никеля) в имплантированном слое оксидных материалов;

- на основе моделирования экспериментальных магнитных кривых произведена оценка среднего размера частиц кобальта, железа и никеля в матрицах титаната бария, титаната стронция и PZT, которые лежат в диапазоне 4-10 нанометров, а также концентрации частиц, которая варьируется в зависимости от дозы имплантации в пределах от $0.3\times10^{23}$ до $23.8\times10^{23}$ частиц/м$^3$. Произведенные теоретические оценки хорошо согласуются с экспериментально данными для размеров наночастиц, полученных методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения;

- установлено, что ионно-синтезированные нанокомпозитные материалы на основе $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и PZT с имплантированными наночастицами кобальта или железа проявляют ферромагнитные свойства при комнатной температуре и

магнитную анизотропию, характерную для тонких гранулярных магнитных пленок. Напротив, нанокомпозитные образцы, содержащие имплантированные наночастицы никеля, проявляют слабый магнитный отклик и суперпарамагнитные свойства при комнатной температуре. Последующий термический отжиг имплантированных образцов $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и PZT на воздухе при температурах выше 600-700 K подавляет наведенный ионной имплантацией магнетизм;

- получены экспериментальные зависимости магнитных параметров (намагниченности насыщения, коэрцитивного поля, магнитной анизотропии и др.) ионно-синтезированных нанокомпозитных материалов на основе $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и PZT от дозы имплантации (количества) и химического типа внедренной магнитной примеси (Co, Fe или Ni), а также от температуры и продолжительности последующего термического отжига;

- методами магнитного резонанса и магнитодиэлектрической спектроскопии исследована магнитоэлектрическая связь между ионно-синтезированными наночастицами кобальта и содержащей их сегнетоэлектрической матрицы $BaTiO_3$. Установлено, что исследуемые нанокомпозитные материалы проявляют сильный магнитоэлектрический эффект при комнатной температуре, величина которого сопоставима и даже превышает величину эффекта в подобных образцах, синтезированных другими методами в различных лабораториях мира. Это открывает перспективы практического использования ионно-синтезированных материалов Co: $BaTiO_3$ в качестве новых нанокомпозитных мультиферроиков;

- предложена двухслойная модель для глубинного распределения концентрации и фазового состояния примеси 3d-элементов, имплантированных в оксидные матрицы $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и PZT. В основе модели лежит положение, что модифицированная имплантацией область облученного материала может быть формально разбита на два слоя. В первом слое, где сосредоточено большинство имплантированных ионов, формируется основная магнитная фаза примеси в форме металлических наночастиц Co, Fe или Ni. За первым следует более

протяженный по глубине второй слой с низкой концентрацией примеси. Здесь формируется фаза твердого раствора в виде парамагнитных 3d ионов примеси, локализованных в различных структурных позициях имплантированного материала. Предложенная двухслойная модель глубинного распределения имплантированной примеси хорошо согласуется с экспериментальными данными исследования микроструктуры полученных образцов;

- разработано и написано учебно-методическое пособие для лабораторной работы «Демонстрация эффекта суперпарамагнетизма магнитных наночастиц с помощью мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов». Новая лабораторная работа предназначена для студентов четвертого курса, приступивших к изучению спецкурса «Магнитные наноструктуры и материалы».

Таким образом, результаты, полученные в ходе выполнения проекта, представляют академический интерес и имеют прикладное значение с точки зрения развития технологии получения новых нанокомпозитных оптических материалов и мультиферроиков для оптоэлектроники и спинтроники.

*З*адачи четвертого этапа НИР выполнены в полном объеме и соответствии с техническим заданием и календарным планом. Результаты данного этапа НИР были заслушаны и одобрены Научно-техническим советом Казанского (Приволжского) федерального университета. По результатам НИР опубликованы 5 монографий, 5 статей в журналах ВАК и зарубежных изданиях, 1 статья принята печать, 1 статья отправлена в печать и сделано 16 докладов на международных конференциях и научных школах. Индикаторы и показатели Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, запланированные на 4-й этап 2010 года в основном достигнуты, за исключением представления 2 докторских и кандидатской диссертаций, что планируется сделать в начале пятого этапа в феврале-апреле 2012 г.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ


1. Rajagopal, A. K. Nanothermodynamics – A Generic Approach to Material Properties at Nanoscale/ A.K. Rajagopal, C.S. Pande, S. Abe// Nano-Scale Materials: From Science to Technology, Eds. S.N. Sahu, R.K. Choudhury. NY:Nova Science Publishers. – 2006. – P. 241-248.
2. Garcia-Morales, V. Microcanonical foundation of nonextensivity and generalized thermostatistics based on the fractality of the phase space/ V. Garcia-Morales, J. Pelicier // Physica A. – 2006. - v. 361. – P. 161-172.
3. Combes, F. Statistical mechanics of non-extensive systems/ F. Combes, R. Robert // C. R. Phys. – 2006 – v. 7 – P. 3-4; Europhys. News – 2005 –V. 6 – P. 185-228.
4. Curado, E.M.F. Generelized statistical mechanics: connection with thermodynamics / E.M.F. Curado, C. Tsallis C. // J. Phys. A: Math. Gen. – 1991 – v. 24 – P. L69 -L72.; Tsallis, C. The role of constraints within generalized non-extensive statistics / C. Tsallis, R. Mendes, A. Plastino // Physica A – 1998 – v. 261 – P. 534-554.
5. Wu, Y.-S. Characterization of one-dimensional Luttinger liquids in terms of fractional exclusion statistics // Y.-S. Wu, Y. Yu, H.-X. Yang // Nucl. Phys. B – 2001. – v. 604 – P.551-579.; Wu, Y.-S. Statistical Distribution for Generalized Ideal Gas of Fractional-Statistics Particles / Y.-S. Wu // Phys. Rev. Lett. – 1994 – v. 73 – P.922-925.
6. Haldane, F. ‘‘Fractional statistics’’ in arbitrary dimensions: A generalization of the Pauli principle/ F. Haldane// Phys. Rev. Lett. – 1991. – v.67 – P.937-940.
7. Wang, Q.A. Nonextensive boson gas and specific heat of $^4$He superfuid / Q.A. Wang, M. Pezeril, A. Le Mehaute // Physica A – 2000. – v.278 – P.337-346.
8. Lawani, A. A Nonextensive Approach to Bose-Einstein Condensation of Trapped Interacting Boson Gas/ A. Lawani, J. Le Meur, D.A. Tayurskii, A. El

Kaabouchi, L. Nivanen, B. Minisini, F. Tsobnang, M. Pezeril // J. Low Temp. Phys. – 2008. - v. 150. - P. 605-611.

9. Tsallis C. Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics/ C. Tsallis // J. Stat. Phys. - 1988. - Vol. 52 - P.479.
10. Tsallis C. What should a statistical mechanics satisfy to reflect nature?/ C. Tsallis // Physica D - 2004. - Vol. 193. - P. 3.
11. Tsallis C., Generalization of the Planck radiation law and application to the cosmic microwave background radiation / C. Tsallis, F.C. Sa Barreto, E.D. Loh // Phys. Rev. E. – 1995. - Vol. 52. - P. 1447.
12. Hui L., Thermostatistic Properties of the Relativistic q-Deformed Ideal Fermi Gas at High Temperature/ L. Hui, M. Fudian, L. Yong // Wuhan University Journal of Natural Sciences. - 2010. - Vol. 15. - no. 1. - P. 57-63.
13. Büyükkilic F., A statistical mechanical approach to generalized statistics of quantum and classical gases / F. Büyükkilic // Physics Letters A. - 1995. - Vol. 197. P. 209-220.
14. Rajagopal A.K., Quantum statistical mechanics for nonextensive systems: Prediction for possible experimental tests / A.K. Rajagopal, R. S. Mendes, E.K. Lenzi // Phys. Rev. Lett. - 1998. - Vol. 80. - P.3907.
15. Hasegawa, H. Bose-Einstein and Fermi-Dirac distributions in nonextensive quantum statistics: Exact and interpolation approaches/ H. Hasegawa // Phys. Rev. E. - 2009. Vol. 80. - P. 011126.
16. Minnullin A.R., Tayurskii D.A. Magnetic Susceptibility of Noninteracting Fermions in a Confined Geometry/ A.R. Minnullin, D.A. Tayurskii // JETP Letters. - 2000. Vol. 72. - no. 12. - P. 616-620.
17. Haglund, Jr. R. F. Quantum-dot composites for nonlinear optical applications [Text] / R.F. Haglund Jr. // Handbook of optical properties.Vol. II Optics of small particles, interfaces and surfaces. Eds. R.E. Hummel, P. Wissmann. – London: CRC Press, 1997. – P. 192-231.
18. Fukumi, K. Au+-ion implanted silica glass with non-linear optical properties [Text] / K. Fukumi, A. Chayahara, K. Kadono, N. Sakaguchi, Y. Horino, M.

Miya, J. Hayakawa, M. Satou // Jap. J. Appl. Phys. – 1991. – V. 58. – P. L742-L744.

19. Haglund, Jr. R. F. Nonlinear index of refraction of Cu- and Pb-implanted fused silica [Text] / R.F. Haglund Jr., R.H. Magruder III, S.H. Morgen, D.O. Henderson, R.A. Weller, L. Yang, R.A. Zuhr // Nucl. Instr. Meth. B. – 1992. – V. 65. – C. 405-411.
20. Haglund, Jr. R. F. Picosecond nonlinear optical response of a Cu:silica nanocluster composite [Text] / R.F. Haglund Jr., L. Yang, R.H. Magruder III, J.E. Wittig, K. Becker, R.A. Zuhr // Opt. Lett. – 1993. – V. 18. – P. 373-375.
21. Magruder III, R. H. Optical properties of gold nanocluster composites formed by deep ion implantation in silica [Text] / R.H. Magruder III, Li Yang, R.F. Haglund Jr., C.W. White, L. Yang, R. Dorsinville, R.R. Alfano // Appl. Phys. Lett. – 1993. – V. 62. – P. 1730-1732.
22. Ganeev, R. A. Characterization of nonlinear optical parameters of copper- and silver-doped silica glasses at λ=1064 nm [Text] / R.A. Ganeev, A.I. Ryasnyansky, A.L. Stepanov, T. Usmanov // Phys. Stat. Sol. b. – 2004. – V. 241. – P. 935-944.
23. Ganeev, R. A. Saturated absorption and reverse saturated absorption of Cu:$SiO_2$ at λ = 532 nm [Text] / R.A. Ganeev, A.I. Ryasnyansky, A.L. Stepanov, T. Usmanov // Phys. Stat. Sol. b. – 2004. – V. 241. – P. R1-R4.
24. Karthikeyan, B. Optical and nonlinear optical properties of copper nanocomposite glasses annealed near the glass softening temperature [Text] / B. Karthikeyan, M. Anija, C.S. Sandeep, T.M. Nadeer, R. Philip // Opt. Comm. – 2008. – V. 281. – P. 2933-2937.
25. Stepanov, A. L. Laser annealing of silica glass with ion-synthesized copper nanoparticles [Text] / A.L. Stepanov, V.F. Valeev, V.I. Nuzhdin, I.A. Faizrakhmanov // Phys. Solid. State. – 2009. – V. 51. – P. 1912-18.
26. Kreibig, U. Optical properties of metal clusters [Text] / U.Kreibig, M.Volmer. – Berlin: Springer, 1995. – 533 p.
27. Sheik-Bahae, M. Sensitive measurements of optical nonlinearities using a

single beam [Text] / M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T. Wei, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland // IEEE J. Quan. Elect. – 1990. – V. 26. – № 4. – P. 760-769.

28. Yang, L. Probing interface properties of nanocomposites by third-order nonlinear optics [Text] / L. Yang, D.H. Osborne, R.F. Haglund Jr., R.H. Magruder, C.W. White, R.A. Zuhr, H. Hosono // Appl. Phys. A .– 1996. – V. 62. – P. 403-415.
29. Hache, F. Optical nonlinear response of small metal particles: A self-consistent calculation [Text] / D. Ricard, C. Girard // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 38. – P. 7990-96.
30. Hache, F. The optical kerr effect in small metal particles and metal colloids: the case of gold [Text] / F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis, U. Kreibig // Appl. Phys. A. – 1988. – V. 47. – P. 347-357.
31. Haglund, Jr. R. F. Nonlinear optical physics and applications of the plasmonic response in metal nanoparticles [Text] / R.F. Haglund Jr. // Photon-based Nanoscience and Nanobiotechnology. Eds. J.J. Dubowski, S. Tanev. – Berlin: Springer, 2006. – P. 67-96.
32. Montereali, R. M. Spectral investigation of colour centres in gamma irradiated fluoride thin films [Text] / R.M. Montereali, T. Marolo, M. Montecchi, E. Nichelatti // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. – 2010. – V. 268. – P. 2866.
33. Guinebretiere R. X-ray diffraction by polycristalline materials [Text] / R. Guinebretiere. – Paris: ISTE Ltd, 2007. – 345 p.
34. Иванов, Н. А. Синтез и нелинейно-оптические свойства пленки, LiF содержащей наночастицы золота [текст] / Н.А. Иванов, С.С. Колесников, В.Л. Паперный, Ю.Н. Осин, А.Л. Степанов // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. – С. 104-110.
35. Ряснянский, А. И. Нелинейные оптические свойства наночастиц золота, диспергированных в различных оптически-прозрачных матрицах [текст] / А.И. Ряснянский, B. Palpant, S. Debrus, U. Pal, А.Л. Степанов // ФТТ. – 2009. – Т. 51. – С. 52-56.

36. Danilova, Y. E. Excitation localization and nonlinear optical processes in colloidal silver aggregates [Text] / Y.E. Danilova, N.N. Lepeshkin, S.G. Rautian, V.P. Safonov // Phys. A.- 1997. – V.241. – P.231-235.
37. Yin, M. Determination of nonlinear absorption and refraction by single Z-Scan method [Text] / M. Yin, H.P. Li, S.H. Tang, W. Ji // Appl. Phys. B. – 2000. – V. 70. – P. 587-591.
38. Пат. 81805 Россия, МПК G01R 33/12, G01R 33/14. Коэрцитивный спектрометр [Текст] / Д. К. Нургалиев, П. Г. Ясонов; ГОУВПО Казанский госуд. ун-т. – № 2008125924/22; Заявл. 17.06.2008; Опубл. 27.03.2009, Бюл. № 9.– 2 с.
39. Буров, Б. В. Введение в дифференциальный термомагнитный анализ горных пород [Текст] / Б. В. Буров, П. Г. Ясонов. – Казань: КазГУ. – 1979. – С. 160.
40. Ziegler, J.F. The Stopping and Range of Ions in Solids [электронный ресурс] / J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark // NY: Pergamon Press.– 1985. Адрес доступа: http://www.srim.org/
41. Китель, Ч. Введение в физику твердого тела [Текст] / Ч. Китель. – М.: Наука, 1978. – 792 с.
42. Geiler, A. L. A quantitative model for the nonlinear response of fluxgate magnetometers [Text] / A. L. Geiler, V. G. Harris, C. Vittria, N. X. Sun // J. Appl. Phys. – 2006. – v.99. – P. 08B316(1-3).
43. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status and future directions [Text] /C.-W.Nan, M.I.Bichurin, S.Dong [et al.] // J. Appl. Phys. – 2008. – v.103. – P. 031101(1-35).
44. Microwave magnetoelectric effects in single crystal bilayers of yttrium iron garnet and lead magnesium niobate-lead titanate [Text] / S. Shastry, G. Srinivasan, M. I. Bichurin [et al.] //Phys. Rev. B. – 2004. – v.70. – P. 064416(1-6).
45. Magnetic and magnetoelectric susceptibilities of a ferroelectric/ferromagnetic composite at microwave frequencies [Text] / M. I. Bichurin, V. M. Petrov,

Yu. V. Kiliba [et al.] // Phys. Rev. B. – 2002. – v.66. – P. 134404(1-10).

46. Microwave magnetoelectric effects in bilayers of piezoelectrics and ferrites with cubic magnetocrystalline anisotropy [Text] / A. S. Tatarenko, A. B. Ustinov, G. Srinivasan [et al.] // J. Appl. Phys. – 2010. – v.108. – P. 063923(1-4).

47. Strong magnetoelectric coupling in ferrite/ferroelectric multiferroic heterostructures derived by low temperature spin-spray deposition [Text] / M. Liu, O. Obi, J. Lou [et al.] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – v.42. – P. 045007(1-5).

48. Белозерский, Г.Н. Мессбауэровская спектроскопия как метод исследования поверхности / Г.Н. Белозерский – М.:Энергоатомиздат, 1990. – 352 с.

49. Ивойлов, Н.Г. Многоуровневая мессбауэровская спектроскопия / Н.Г. Ивойлов, Е.Н. Дулов, Д.М. Хрипунов, В.А. Чистяков // Известия РАН, серия физическая – 2001 – Т.65., N7. – С.1068-1072.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ УЧАСТНИКОВ ПРОЕКТА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ РАБОТЫ

### Статьи в журналах ВАК и зарубежных журналах


1. Enhancement of Rashba coupling in vertical In0.05Ga0.95As/GaAs quantum dots [Text]/ S. M. Huang, A. O. Badrutdinov, L. Serra, T. Kodera, T. Nakaoka, N. Kumagai, Y. Arakawa, D. A. Tayurskii, K. Kono, and K. Ono // Phys. Rev. B - 2011. - V. 84. - 085325.
2. Степанов А.Л., Лазерный отжиг диэлектриков с металлическими наночастицами [Текст] / А.Л.Степанов // Оптика и спектроскопя.- 2011.- Т.11.- №2.- С. 215-219.
3. Синтез и нелинейно-оптические свойства пленки LiF, содержащей наночастицы золота [Текст] / Н.А.Иванов, С.С.Колесников, В.Л.Паперный, Ю.Н.Осин, А.Л.Степанов // Письма ЖТФ.- 2011.- Т.37.- №19.- С. 104-110.
4. Степанов А.Л. Особенности синтеза наночастиц серебра в кварцевом стекле при низкоэнергетической ионной имплантации [Текст] / А.Л. Степанов, В.Ф. Валеев, Е.В. Нуждин, В.Н. Попок // Российские нанотехнологии.- 2011.- Т.6.- №.7-8.- С. 60-63.
5. Golubev A.N. Spectral dependence of nonlinear optical absorption of silica glass with copper nanoparticles [Text] / AN. Golubev, S.I. Nikitin, M.A. Smirnov, A.L. Stepanov, // J. Phys.: Conf. Ser.- 2011.- V.324.- P. 12038-1 - 12038-6.
6. Эдельман И.С. Микроструктура и магнитооптика оксида кремния с имплантированными наноразмерными частицами никеля [Текст] /И.С. Эдельман, Д.А. Петров, Р.Д. Иванцов, С.М. Жарков, Р.И. Хайбуллин, В.Ф. Валеев, В.И. Нуждин, А. Л. Степанов //ЖЭТФ. – 2012 (принята в печать).
7. Mikailzade, F. Magnetic properties of Co implanted $TlInS_2$ and $TlGaSe_2$ crystals [Text] /F. Mikailzade, A.G. Şale, S. Kazan, R.I. Khaibullin, N.I. Khalitov, V.F. Valeev, T.G. Mammadov // Solid State Commun. – 2012 (отправлена в печать).

**Статьи в трудах конференций и тематических сборниках**

1. Рамановская спектроскопия наночастиц золота в поликристаллической пленке LiF [Text] / Н.В. Курбатова, М.Ф. Галяутдинов, Н.А. Иванов, С.С. Колесников, В.Л. Паперный, А.Л. Степанов // Материалы 9-ой международной конференции. Взаимодействие излучений с твердым телом ВИТТ-2011, Минск, Беларусь.- 2011. С. 246-248.
2. Халитов Н.И. Ионно-лучевой синтез и исследование нанокомпозитных мультиферроиков на основе титаната бария [Текст] / Н.И. Халитов, Ю.И. Гатиятова, В.Ф. Валеев, Е.Н. Дулов, Л.Р. Тагиров, Р.И. Хайбуллин, S. Kazan, A.G. Şale, F.A. Mikailzade //Взаимодействие излучений с твердым телом: Материалы 9-й Междунар. конф., Минск, 20-22 сент. 2011 г. / редкол.: В.М. Анищик (отв.ред.). – Минск: Изд. Центр БГУ. – 2011. – С. 339-341.
3. Степанов А.Л. Синтез и оптические свойства металлических наночастиц в полимерной матрице [Текст] / А.Л. Степанов // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: XV Международная молодежная школа: сборник лекционных заметок, Казань, Казан. ун-т.,- 2011.- С. 49-58.

**Тезисы докладов на конференциях**

1. Tayurskii D., Non-extensive thermodynamics for the Ginzburg-Landay theory of phase transitions in the strong-correlated systems [Text] / D. Tayurskii, N. Beysengulov //26th Low Temperature Physics Conference, Beijing, China, 10-17 August 2011, Abstracts. - 2011. - C0476 (poster).
2. Rashba spin-orbit interaction in vertical In0.05Ga0.95As/GaAs quantum dots [Text] / S. M. Huang, A.O. Badrutdinov, L. Serra, T. Kodera, T. Nakaoka, N. Kumagai, Y. Arakawa, D. A. Tayurskii, K. Kono, and K. Ono, //26th Low

Temperature Physics Conference, Bejing, China, 10-17 August, 2011. - 2011. - D0111 (oral).

3. Badrutdinov A.O. Extremely long relaxation times of dynamicly polarized nuclei in 3-electron spin-blockade regime in GaAs vertical double quantum dot [Text] /A. O. Badrutdinov, S. M. Huang, K. Ono, K. Kono, and D. A. Tayurskii //26th Low Temperature Physics Conference, Bejing, 10-17 August, 2011. - 2011. - D0222 (poster).
4. Badrutdinov A.O. Cooling down GaAs vertical double quantum dot to ultralow temperatures by nuclear adiabatic demagnetization [Text] /A.O. Badrutdinov, K. Ono, K. Kono, D.A. Tayurskii //ULT2011 New Frontiers of LowTemperature Physics, Daejeon, Republic of Korea, 19-22 August, 2011, Abstracts - 2011. - PS1-19 (poster).
5. Stepanov A.L. Synthesis of metal nanoparticles in glasses by low-energy ion implantation implantation [Text] / A.L.Stepanov // 11th International conference on atomically controlled surfaces, interfaces and nanostructures ACSIN-2011. St. Peterburg.- 2011.- P.4. (oral).
6. Golubev A.N. Spectral dependence of nonlinear optical absorption of silica glass with copper nanoparticles [Text] / A.N.Golubev, S.I.Nikitin, A.L.Stepanov // International conference on Resonances in condensed matter, Kazan.- 2011.- P. 34 (poster).
7. Free volume distribution in organic-inorganic hybrid ureasil-based polymer materials

studied by positron annihilation lifetime spectroscopy [Text] / T. Kavetskyy, O. Šauša, J. Krištiak, T. Petkova, P. Petkov, V. Boev, A. Stepanov // 10th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry PPC-10, Smolenice, Slovakia.- 2011.- P. 23 (poster).
8. Рамановская спектроскопия наночастиц золота в поликристаллической пленке LiF [Text] / Н.В. Курбатова, М.Ф. Галяутдинов, Н.А. Иванов, С.С. Колесников, В.Л. Паперный, А.Л. Степанов // Взаимодействие излучений с твердым телом ВИТТ-2011, Минск, Беларусь.- 2011. С. 246 (стендовый).

9. Голубев А.Н. Нелинейное оптическое поглощение $SiO_2$ с наночастицами меди [Text] / А.Н.Голубев, С.И.Никитин, А.Л.Степанов // 15-ая международная молодежная научная школа. Когерентная оптика и оптическая спектроскопия, Казань.- 2011.- С. 9 (устный).
10. Исследование спектроскопией комбинационного рассеяния света, позитронной аннигиляции и Допплеровского расширения гамма-облученного и Cu-ионно-имплантированного стекла $Ge_{15.8}As_{21}S_{63.2}$ [Text] / Т.С.Кавецкий, О.Шауша, В.Ф.Валеев, В.И.Нуждин, Н.М.Лядов, А.Л. Степанов // 15-ая международная молодежная научная школа. Когерентная оптика и оптическая спектроскопия, Казань.- 2011.- С. 12 (стендовый).
11. Structural investigations of chalcohalide glasses from the $GeS_2$-$In_2S_3$-AgI system [Text] / T. Kavetskyy, P. Jóvári, I. Kaban, S.N. Yannopoulos, J. Borc, W. Wang, G. Chen, H. Eckert, A. Stepanov. // Праці V Української наукової конференції з фізики напівпровідників УНКФН-5, Ужгород, Україна.- 2011.- С.446. (стендовый).
12. On the concentration of paramagnetic centres per cluster and magnetic ordered clusters in ion-conducting Ag/AgI-$As_2S_3$ chalcogenide glasses [Text] / T. Kavetskyy, V. Tsmots, L. Pankiv, T. Petkova, K. Kolev, P. Petkov, A. Stepanov // Праці V Української наукової конференції з фізики напівпровідників УНКФН-5, Ужгород, Україна, 2011.- С.445-446. (стендовый).
13. New insight on the radiation-induced structural changes in chalcogenide glasses as revealed from PALS and Doppler broadening measurements [Text] / T. Kavetskyy, O. Šauša, A. Stepanov // Праці V Української наукової конференції з фізики напівпровідників УНКФН-5, Ужгород, Україна.- 2011.- С.94-96. (устный).

**Монографии**

1. Stepanov A.L. Chapter 6, Fabrication of epoxy resin composites with metal nanoparticles [Text] / A.L.Stepanov // “Resin composites: Properties, Production and Applications”.- New York, Nova Sci. Pub.- 2011.- P. 213-230.
2. Stepanov A.L. Chapter 7, Two-dimensional plasmon polariton nanooptics by imaging in far-field [Text] / A.L.Stepanov, J.R.Krenn // “Plasmonics: Theory and Applications”.- New York: Nova Sci. Pub..- 2011.- P.179-199.
3. Stepanov A.L. Chapter 2, Nonlinear optical sensor on metal nanoparticles synthesized by ion implantation [Text] / A.L. Stepanov, A. Ryasnyansky, R. Ganeev // “Nanotechnological Basis for Advanced Sensors”.- Berlin, Springer.- 2011.- P. 27-34.
4. Chapter 11, Nanovoids in glasses and polymers probed by positron annihilation lifetime spectroscopy [Text] / T. Kavetskyy, K. Kolev, V. Boev, P. Petkov, T. Petkova, A.L. Stepanov // “Nanotechnological Basis for Advanced Sensors”.- Berlin, Springer.- 2011.- P. 103-110.
5. Chapter 25, IR impurity absorption in $GeS_2$-$In_2S_3$-AgI chalcohalide glasses [Text] / T. Kavetskyy, N. Pavlyukh, V. Tsmots, W. Wang, J. Ren, G. Chen, A.L. Stepanov // “Nanotechnological Basis for Advanced Sensors”.- Berlin, Springer.- 2011.- P. 231-234.

**Награды, именные стипендии (Государственные премии, Международные премии, Почетные звания, Почетные грамоты и др.)**

1. **Халитов Н.И.** (магистрант Института Физики КФУ) награжден Дипломом за лучший доклад на итоговой образовательной научной конференции студентов Казанского (Приволжского) федерального университета 2011 года *на тему*: **“Исследование нанокомпозитных мультиферроиков на основе титаната бария ($BaTiO_3$) с имплантированными наночастицами 3d-металлов”**

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2. РЕЗУЛЬТАТЫ РЕАЛИЗАЦИИ НА 4 ЭТАПЕ НИР В 2011 Г. ИНДИКАТОРОВ И ПОКАЗАТЕЛЕЙ ФЕДЕРАЛЬНОЙ ЦЕЛЕВОЙ ПРОГРАММЫ «НАУЧНЫЕ И НАУЧНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИЕ КАДРЫ ИННОВАЦИОННОЙ РОССИИ» НА 2009-2013 ГОДЫ

Запланированные в ТЗ и КП на 3-м этапе НИР значения индикаторов и показателей Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы были достигнуты в неполном объеме.

**И.1.1.1** Представление к защите 2 докторских диссертаций - **не достигнуто.** Планируется представление 2 докторских диссертаций в начале пятого этапа НИР.

**И.1.1.2** Представление к защите 1 кандидатской диссертации - **не достигнуто.** Планируется представление 1 кандидатской диссертации в начале пятого этапа НИР.

**И.1.1.3** В период выполнения 4 этапа НИР закреплены в сфере науки, образования и высоких технологий **13** человек.

**И.1.1.4** **8** исследователей - исполнителей НИР – имеют результаты работы в рамках НИР, принятые к публикации в высокорейтинговых журналах.

**П.1.1.1** Количество докторов наук – исполнителей НИР, работающих в научной или образовательной организации на полную ставку, принявших участие в работах в течение всего срока реализации НИР **- 4**

**П.1.1.2** Количество молодых кандидатов наук – исполнителей НИР, работающих в научной или образовательной организации на полную ставку, принявших участие в работах в течение всего срока реализации НИР **- 3**

**П.1.1.3** Количество аспирантов, принявших участие в работах в течение всего срока реализации НИР - **6**

**П.1.1.4** Количество студентов, принявших участие в работах в течение всего срока реализации НИР **- 3**

**П.1.1.5** Привлечение на реализацию НИР внебюджетных средств – **привлечено 600 000 рублей**

**П.1.1.6** Доля фонда оплаты труда молодых участников НИР (молодых кандидатов наук, аспирантов и студентов) в общем объеме фонда оплаты труда по НИР -**52.9%.**

# ПРИЛОЖЕНИЕ 3. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ «ДЕМОНСТРАЦИЯ ЭФФЕКТА СУПЕРПАРАМАГНЕТИЗМА МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ С ПОМОЩЬЮ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ КОНВЕРСИОННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ».