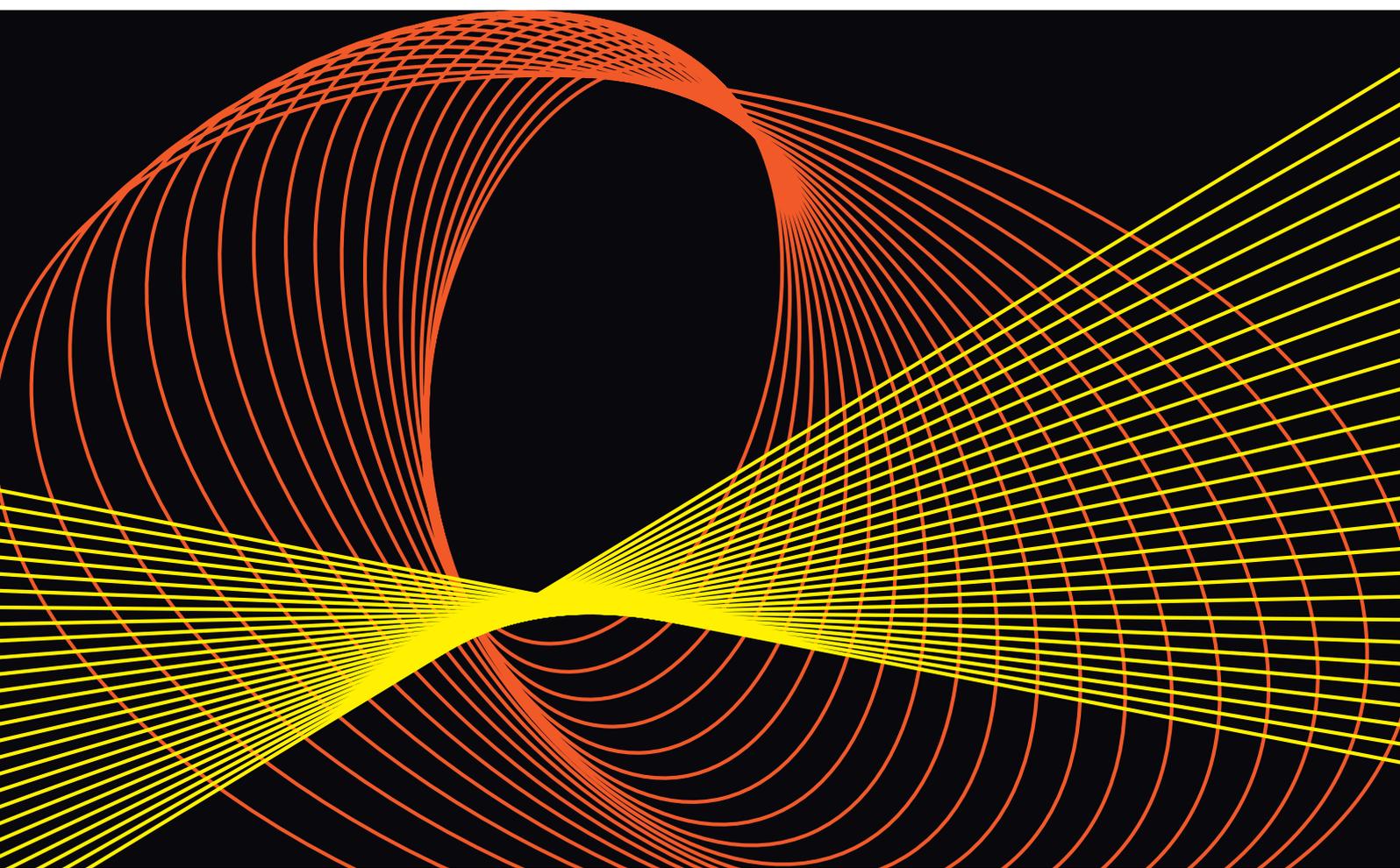


Российская академия наук | Казанский научный центр
Федеральное агентство научных организаций

Казанский физико-технический институт имени Е. К. Завойского



Исследования и разработки



Исследования и разработки

1 Предисловие

Электронный парамагнитный резонанс

- 2 Электронный парамагнитный резонанс и нанометрология
- 4 Исследования бимолекулярных процессов спиновыми зондами
- 6 Комбинированный магнито-электрический спиновый резонанс

Элементная база будущего

- 7 На пути создания элементной базы компьютеров будущего

Квантовая память

- 9 Перспективные схемы оптической квантовой памяти
- 11 Новые возможности фотонного эха
- 12 Микроволновая память на электронно-ядерных спинах

Запись информации

- 14 Магнитная запись информации
- 15 Секреты записи информации
- 16 Плазмонные нанотехнологии

Молекулярный магнетизм

- 18 Молекулярные магниты
- 19 Свет управляет спинами металлопорфиринов
- 21 Моделирование свойств молекулярных магнитов

Материаловедение. Новые материалы

- 22 Экзотическая сверхпроводимость
- 24 Дуализм d-электронов в пниктидах железа
- 25 Энергетический спектр сверхпроводящих купратов
- 26 Оптоэлектронные материалы с управляемой яркостью люминесценции
- 28 Поиск материалов с управляемыми свойствами
- 29 Синтез наноструктурированных магнитных плёнок
- 30 Импульсные лазерные обработки тонкоплёночных структур
- 31 Магнитные наноконтакты и нанопроволоки
- 32 Наночастицы для электрокатализа
- 33 Новые наноматериалы с полифункциональными свойствами
- 35 Многофункциональные наноструктурные наполнители для полимеров
- 36 Живая материя синтезирует магнитные кристаллы

Наука на практике

- 37 Медицинские магнитно-резонансные томографы
- 38 Разработка геофизических приборов
- 39 Выявление источников загрязнения пресной воды
- 40 Комплексное моделирование сложных объектов
- 41 Парамагнитные свойства крови

Предисловие

Уважаемые коллеги!

В этом году нашему Институту исполнилось 70 лет. Как всегда, в связи с юбилеем возникает желание подвести некоторые итоги и наметить планы на будущее. Этим изданием мы хотим начать серию книг, посвящённых обзору научных достижений нашего славного коллектива, которые планируется публиковать каждые пять лет.

На протяжении всей своей истории Казанский физтех был одним из ведущих центров развития ЭПР-спектроскопии. И сегодня Институт им. Е. К. Завойского является одним из мировых лидеров в этой области. В книге приведены примеры самых последних достижений учёных КФТИ в развитии основ и методологии ЭПР. Они касаются, в частности, разработки основ зарождающейся области науки – ЭПР-кристаллографии, и потенциала ЭПР в исследовании бимолекулярных столкновений в сложных структурах, например, в биологических средах.

Наш Институт имеет также замечательные традиции в квантовой и когерентной оптике. Уместно отметить, что именно учёные КФТИ теоретически предсказали эффект фотонного эха. Ряд обзорных статей посвящён новейшим результатам, полученным нашими сотрудниками в области когерентной оптической спектроскопии и разработки квантовой оптической памяти.

Казанский физтех имеет богатый опыт исследования молекулярных магнитов методами ЭПР-спектроскопии. Сегодня эти работы нацелены на поиск молекулярных магнитов с заданными свойствами. Особый интерес представляют исследования светоиндуцированного молекулярного магнетизма. Молекулярные магниты являются одним из претендентов на роль элементной базы нанoeлектроники и спинтроники. Последним достижениям учёных Института в этом направлении целиком посвящён соответствующий раздел книги.

В КФТИ сформировались и весьма успешно развиваются модификация свойств поверхности ионными пучками, ионно-лучевой синтез и лазерный отжиг. Отметим, что одними из первооткрывателей лазер-

ного отжига являются сотрудники нашего Института. Это направление работ получило новый импульс в связи с интересом к квантовым точкам, плазмонной технологии, нанокompозитным материалам. Приведённые в книге очерки дают представление о современных тенденциях работы учёных КФТИ в области ионно-лучевых технологий при синтезе материалов с заданными свойствами.

Важное место занимают работы по материаловедению, синтезу и исследованию свойств новых материалов. Большие успехи достигнуты, например, в синтезе и исследовании новых перспективных оптоэлектронных материалов с управляемой яркостью люминесценции, создании наноструктурированных магнитных плёнок, магнитных наноконтактов и нанопроволок, импульсной лазерной обработке тонкоплёночных структур.

Многообещающий потенциал сверхпроводящих материалов и эффекта сверхпроводимости ещё предстоит раскрыть, и учёные КФТИ вносят достойный вклад в развитие этого направления науки.

Целый раздел книги посвящён достижениям в решении практически значимых проблем: созданию отечественного магнитно-резонансного томографа, созданию аппаратуры для поиска источников загрязнения пресной воды, компьютерному моделированию и компьютерному тестированию конструкций автомобилей и беспилотных летательных аппаратов.

Создание этой книги стало плодом усилий наших коллег, которые подготовили очерки о своих недавних результатах. Особую благодарность хотим выразить ОАО «НПО ГИПО» за финансовую поддержку издания этой книги.

Вр.и.о. директора Института, профессор РАН
А. А. Калачёв
Научный руководитель Института, академик РАН
К. М. Салихов

Электронный парамагнитный резонанс и нанометрология

Развитие методологии измерения нанометровых расстояний с помощью импульсного двойного электронного парамагнитного резонанса

Пространственное расположение парамагнитных центров (ПЦ) в твёрдых телах имеет большое значение для радиационной химии, фотохимии, квантовой электроники, реализации квантовых вычислений с использованием электронных спинов в качестве кубитов и т.д. Адресное внедрение спиновых меток в белковые молекулы открывает возможность создавать заданные спиновые архитектуры. Детальная информация о пространственном расположении этих спиновых меток помогает, например, определить структуру белков, которые не удаётся кристаллизовать.

Расстояние между ПЦ и их взаимное расположение в пространстве определяют величину диполь-дипольного (д-д) спин-спинового взаимодействия между ПЦ. Поэтому взаимное расположение ПЦ можно установить, если найти способ измерить параметр д-д взаимодействия. Это можно сделать с помощью методов спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Регистрация эффекта д-д взаимодействия между ПЦ в ЭПР-экспериментах не совсем тривиальная задача. Действительно, во многих случаях для ПЦ в твёрдых телах эффект д-д взаимодействия на форму спектра ЭПР на порядки меньше, чем эффекты неоднородного уширения линий спектра ЭПР, вызванные другими факторами (сверхтонкое взаимодействие с магнитными ядрами, неоднородность внешнего магнитного поля и др.). В этих условиях чрезвычайно трудно извлечь вклад д-д взаимодействия в

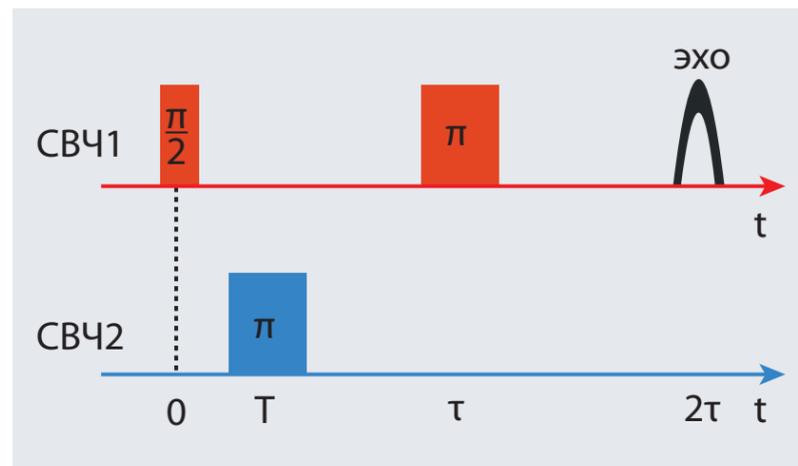


Рис. 1: Протокол трёхимпульсного варианта ДЭЭР-эксперимента. СВЧ1-импульсы возбуждают спины одной резонансной частоты и формируют сигнал спинового эха, СВЧ2-импульсы возбуждают партнёров пары, то есть спины с другой резонансной частотой.

электронную спиновую динамику на фоне других вкладов, если использовать методы стационарной ЭПР-спектроскопии. На помощь приходят импульсные методы ЭПР-спектроскопии. Импульсные методы ЭПР, основанные на наблюдении сигналов электронного спинового эха, позволяют полностью избавиться от маскирующего эффекта неоднородного уширения резонансных частот и обнажить непосредственно вклад сравнительно малого д-д взаимодействия в поведение наблюдаемого в эксперименте сигнала. Например, если для пары парамагнитных частиц СВЧ импульсы, формирующие сигналы так называемого первичного электронного спинового эха, возбуждают оба партнёра пары, то амплитуда сигнала эха, в зависимости от задержки между

двумя импульсами, осциллирует с частотой, которая соответствует энергии д-д взаимодействия.

Импульсная ЭПР-спектроскопия в настоящее время превратилась в важнейший метод исследования пространственного распределения ПЦ в твёрдых телах. Большой импульс развитию работ в этом направлении дала разработка двойного (двухчастотного) импульсного ЭПР-метода (ДЭЭР). Впервые этот метод был предложен и экспериментально реализован для определения функции распределения по расстояниям между партнёрами для пар свободных радикалов, которые образуются при фотоллизе [1]. В работе [1] было предложено использовать протокол эксперимента, приведённый на рис. 1.

Теория, предложенная в работе [1], в дальнейшем стала широко применяться для определения расстояния между парамагнитными метками в биологических молекулах. В этих исследованиях обычно оба партнёра пары являются нитроксильными радикалами. Но это означает, что для таких систем нельзя применять теорию [1], основанную на предположении, что в ДЭЭР-эксперименте ни один из СВЧ импульсов не возбуждает оба партнёра пары. Это возможно, если партнёры пары ПЦ имеют совершенно разные резонансные частоты и спектры ЭПР партнёров пары не перекрываются. Если же оба партнёра пары – нитроксильные радикалы, то их спектры ЭПР очень сильно перекрываются. Поэтому в работах [2, 3] мы обобщили теорию ДЭЭР для систем парамагнитных частиц с перекрывающимися спектрами ЭПР. Теория развита для случая, когда ширина спектра ЭПР существенно больше разности несущих частот СВЧ импульсов, возбуждающих ДЭЭР-сигнал. Для апробации теории мы экспериментально исследовали поведение ДЭЭР-сигнала на бирадикалах. Например, для одного из бирадикалов результаты эксперимента приведены на рис. 2. Там же приведены и результаты численных расчётов.

Рисунок 2 показывает, что с помощью [3] удастся добиться лучшего совпадения теории с опытом. Из частоты модуляции наблюдаемого сигнала было рассчитано расстояние между радикальными центрами. Оно оказалось равным 1.9 нм.

Теория ДЭЭР была обобщена на случай кластеров, содержащих три и более парамагнитных частиц, которые имеют перекрывающиеся спектры электронного парамагнитного резонанса. Получено теоретическое выражение для сигнала спинового эха в трёхимпульсном и четырёхимпульсном вариантах ДЭЭР-экспериментов для кластеров парамагнитных центров, когда парамагнитные центры имеют перекрывающиеся спектры ЭПР, включая ситуацию полирадикалов, содержащих одинаковые нитроксильные радикалы. Проведены расчёты

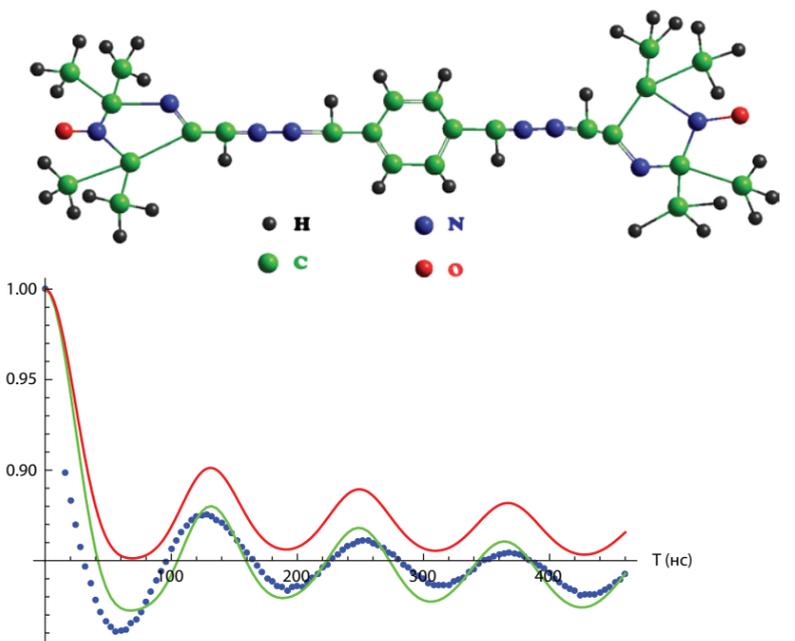


Рис. 2: Структурная формула изученного бирадикала и зависимость сигнала ДЭЭР от времени T между первым и вторым СВЧ импульсами (см. рис. 1). Точками показаны данные опыта. Две сплошные линии показывают результат расчёта с помощью распространённой теории [1] (красная линия) и с помощью теории, развитой в работе [3] (зелёная линия).

модуляции сигнала ДЭЭР для пар и троек парамагнитных центров.

Показано, что перекрывание спектров ЭПР и спектров возбуждения спиновых меток приводит к появлению новых слагаемых в наблюдаемом сигнале. Эти дополнительные слагаемые не содержат новых частот модуляции наблюдаемого сигнала в ДЭЭР-экспериментах, но они имеют разные фазы и могут весьма существенно изменить глубину (амплитуду) модуляции, которая формируется как сумма нескольких вкладов. Роль этих дополнительных слагаемых возрастает с увеличением числа спиновых меток в кластерах. Поэтому их учёт становится совершенно необходимым, когда ДЭЭР-метод используется, например, для определения числа спиновых меток в кластере.

Актуальность этой работы связана с тем, что в биологических приложениях ДЭЭР для исследования структуры биомолекул в качестве спиновых меток используются нитроксильные радикалы с сильно перекрывающимися (и даже совпадающими) спектрами ЭПР.

ДЭЭР-эксперименты с использованием нитроксильных радикалов в качестве спиновых меток позволяют измерить расстояния в интервале ~1.5–8 нм. При меньших, чем 1.5 нм, расстояниях между ПЦ д-д взаимодействие интерферирует с обменным взаимодействием, что затрудняет определение расстояния между ПЦ. Спад сигналов спинового эха для нитроксильных радикалов происходит на временах порядка 1 мкс. Для того, чтобы модуляция сигнала успела проявиться, частота модуляции должна быть больше 1 МГц. Из этого условия получается оценка верхней границы расстояний, примерно 8–10 нм, которые можно определить с помощью ДЭЭР-экспериментов.

1. Милов А.Д., Салихов К.М., Щиринов М.Д. Применение метода двойного резонанса в электронном спиновом эхо для изучения пространственного распределения парамагнитных центров в твёрдых телах. ФТТ 23, 975–982 (1981)
2. Salikhov K.M., Khairuzhdinov I.T., Zaripov R.B. Three pulse ELDOR theory revisited. Appl. Magn. Reson. 45, 573–620 (2014)
3. Salikhov K.M., Khairuzhdinov I.T. Four-pulse ELDOR theory of the spin 1/2 label pairs extended to overlapping EPR spectra and to overlapping pump and observer excitation bands. Appl. Magn. Reson. 46, 67–84 (2015)

Исследование бимолекулярных процессов спиновыми зондами

Спиновый обмен между заряженными парамагнитными частицами

Бимолекулярные процессы играют большую роль в химической кинетике, в катализе и т.д. Одним из бимолекулярных процессов является спиновый обмен – изменение спинового состояния неспаренных электронов двух парамагнитных частиц при их столкновении (рис. 1).

Спиновый обмен представляет самостоятельный интерес, но в большинстве случаев он служит модельным процессом для определения частоты и константы скорости бимолекулярных столкновений.

Современные методы ЭПР спектроскопии позволяют с большой точностью находить скорость и константу скорости этого бимолекулярного процесса, так как спиновый обмен вызывает концентрационное уширение линий в спектре ЭПР, сдвиг положения линий, трансформирует симметричные по форме компоненты спектра ЭПР в асимметричную форму и др. Эти характерные изменения формы спектров ЭПР позволяют определять частоту спинового обмена в самых различных системах, например, даже в таких сложных как клетки живых организмов. Спиновый обмен является сравнительно простым бимолекулярным процессом, поэтому есть возможность создать детальную теорию. Существует довольно хорошо развитая теория для расчёта константы скорости спинового обмена между незаряженными парамагнитными частицами. Спиновый обмен широко используется в молекулярной биологии. Для иллюстрации парадигмы применения спинового обмена можно сослаться на изучение доступности

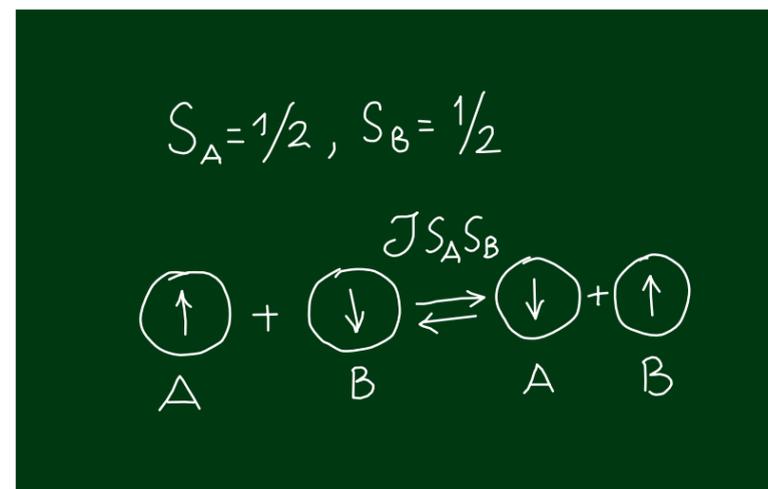


Рис. 1: Схема спинового обмена: J – обменный интеграл, $S_{A,B}$ – спиновые моменты частиц.

активных участков ферментов низкомолекулярным субстратам. Для этой цели в структуру фермента можно адресным образом присоединить спиновую метку и в систему добавить спиновый зонд. Анализируя изменения формы спектра ЭПР спиной метки при увеличении концентрации спинового зонда, можно получить полезную информацию о скорости спинового обмена, а в конечном счёте, о доступности активных участков фермента для субстратов.

В биологических системах приходится иметь дело и с заряженными частицами, поэтому актуальным является теоретический анализ спинового обмена при парных столкновениях заряженных парамагнитных частиц. Кулоновское взаимодействие является дальнедействующим, поэтому даже при очень низких концентрациях частиц нельзя учитывать их взаимодействие

только в моменты сближения двух частиц. Однако ситуация принципиально изменяется, если рассматривать заряженные парамагнитные частицы (спиновые зонды) в электролитах. В электролитах благодаря дебаевскому экранированию взаимодействие двух зарядов приобретает близкоддействующий вид, вместо гиперболической зависимости $1/r$ от расстояния r между зарядами взаимодействие убывает по экспоненте, $U \sim (1/r) \exp(-r/r_D)$, r_D – радиус дебаевского экранирования. Поэтому в электролитах при достаточно низких концентрациях заряженных спиновых зондов законно развивать теорию парных столкновений.

Нами были сформулированы кинетические уравнения для одночастичных спиновых матриц плотности для заряженных спиновых зондов в электролитах с учётом парных столкновений. Вклад парных столкновений выражается

Рассматриваем систему со спин-гамильтонианом $H = \sum H(k) + \sum H(k,n)$, где $H(k)$ – спин-гамильтониан k -ой частицы; $H(k,n) = J_0 \exp(-\kappa(r - r_0)) S_k S_n$, где r_0 – наименьшее расстояние между частицами при столкновении, S_k – оператор спинового момента k -ой частицы, κ задаёт крутизну спада обменного интеграла при увеличении расстояния между частицами.

Кинетическое уравнение для одночастичной спиновой матрицы плотности имеет вид

$$\partial \rho_1(1) / \partial t = -(i/\nabla) [H(1), \rho_1(1)] - \text{CTr}_2 P \rho_1(1) \times \rho_1(2), P = \int W(r) G(r) d^3r.$$

Здесь супероператор $W(r)$ определяется обменным взаимодействием

$$W(r) = (i/\nabla) J(r) [(S_1 S_2) \times E - E \times (S_1 S_2)], J(r) = J_0 \exp(-\kappa(r - r_0)), E - \text{единичный оператор в пространстве двух спинов.}$$

Супероператор $G(r)$ находится из решения краевой задачи

$$L(r)G(r) + W(r)G(r) + [Q_0, G(r)] = 0, Q_0 = (i/\nabla)[(H_0) \times E - E \times (H_0)], H_0 = H(1) + H(2).$$

Оператор $L(r)$ описывает дивергенцию потока парциальной матрицы спиновой плотности подансамбля пар спиновых зондов с заданным расстоянием r между ними. Этот поток складывается из диффузионного потока и дрейфа спиновых зондов, вызванного потенциалом кулоновского взаимодействия,

$$L(r)\rho_2(r) \equiv -\text{div}j(r), j(r) = -D \text{grad} \rho_2(r) - (D/kT)\rho_2(r) \text{grad} U(r), U(r) = (q_1 q_2 / \epsilon r) \exp(-r/r_D).$$

В этих уравнениях D – коэффициент взаимной диффузии двух спиновых зондов, q_1 и q_2 – заряды сталкивающихся спиновых зондов. Уравнение для $G(r)$ надо решить при граничных условиях:

$\lim_{r \rightarrow \infty} G(r) \rightarrow E$ при $r \rightarrow \infty$ из принципа ослабления корреляции ($\rho_2(r_{12}, t) \rightarrow \rho_1(t) \rho_1(t), r_{12} \rightarrow \infty$), а на расстоянии наибольшего сближения спиновых зондов должно быть $j(r_0) = 0$.

Рис. 2: Алгоритм расчёта оператора эффективности парных встреч спиновых зондов.

через оператор эффективности парных встреч спиновых зондов P , получены уравнения для расчёта P (рис. 2).

Для численного решения приведённых уравнений была составлена разностная схема и разработан эффективный алгоритм расчёта. С помощью разработанного математического аппарата численно рассчитаны константы скорости бимолекулярного спинового обмена между одноименно и разноименно заряженными парамагнитными частицами в растворах для большого набора параметров обменного взаимодействия, диэлектрической проницаемости, радиуса дебаевского экранирования и коэффициента диффузии спиновых зондов.

Результаты расчётов позволяют сделать следующие заключения

Эффективный радиус спинового обмена уменьшается с ростом коэффициента взаимной диффузии. Благодаря этой зависимости эффективного радиуса спинового обмена от коэффициента диффузии константа скорости спинового обмена $K_{ex} = 4\pi R_{eff} D$ перестаёт быть линейной функцией коэффициента D взаимной диффузии частиц. Уменьшение эффективного радиуса с ростом коэффициента взаимной диффузии происходит из-за уменьшения времени пребывания двух сталкивающихся частиц в области эффективного обменного взаимодействия.

Эффективный радиус спинового обмена зависит от крутизны спада обменного взаимодействия. Эффективное время пребывания частиц зависит не только от коэффициента диффузии, но и от крутизны спада обменного интеграла с ростом расстояния между частицами. Чем круче спад обменного интеграла, тем меньше область эффективного взаимодействия, и в результате, меньше эффективный радиус спинового обмена.

Если эффективный радиус спинового обмена больше половины радиуса наибольшего сближения, то имеет место ситуация сильного спинового обмена. В случае разноименно заряженных частиц кулоновское притяжение обеспечивает достаточное большое время пребывания частиц в области взаимодействия. Поэтому для разноименно заряженных радикалов, как правило, реализуется ситуация сильного обмена. В этом случае эффективный радиус обмена растёт в логарифмической зависимости от величины обменного интеграла на расстоянии наибольшего сближения радикалов.

При достаточно больших значениях коэффициента взаимной диффузии частиц и достаточно большой крутизне спада обменного интеграла спиновый обмен перестаёт быть сильным даже для столкновений разноименно заряженных частиц.

Резюме

Развита впервые последовательная теория бимолекулярного спинового обмена в растворах заряженных парамагнитных частиц в электролитах. Была создана программа для численного расчёта константы скорости спинового обмена. Развита теория была использована для анализа имеющихся экспериментальных данных по концентрационному уширению линий спектра ЭПР заряженных спиновых зондов. Из сравнения экспериментальных данных и расчётов найдены параметры обменного взаимодействия.

1. Salikhov K.M., Mambetov A.E., Bakirov M.M., Galiev R.T., Khairuzhdinov I.T., Zaripov R.B., Bales B. Spin exchange between charged paramagnetic particles in dilute solutions. Appl. Magn. Reson. 45, 911–940 (2014)

Комбинированный магнито-электрический спиновый резонанс

Спектроскопические проявления и физическая интерпретация

При исследовании стационарных спектров ЭПР примесных ионов гольмия в синтетическом форстерите на спектрометре ELEXSYS E580 с диэлектрическим резонатором экспериментально обнаружена anomальная зависимость формы сигналов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) от мощности микроволнового поля в резонаторе (рис. 1).

С повышением мощности наблюдается пороговый по мощности переход от линий обычного вида, представляющих собой производные контуров спектральных линий, к линиям, представляющим суперпозиции производных контуров линий и самих контуров линий, а с дальнейшим повышением мощности – собственно к контурам спектральных линий [1]. В спектрах ЭПР того же образца, снятых на спектрометре EMX с металлическим резонатором, при тех же условиях никакой зависимости формы линий от микроволновой мощности обнаружено не было.

Появление линий anomальной формы объяснено в предположении, что микроволновое поле диэлектрического резонатора одновременно возбуждает магнитные дипольные и электрические квадрупольные резонансные переходы между спиновыми подуровнями иона гольмия [2]. Из-за разницы в инерции магнитной дипольной и электрической квадрупольной спиновых подсистем по отношению к модуляции магнитного поля в спиновой системе ионов гольмия происходит периодический, переменный по направлению обмен энергией между электрической ква-

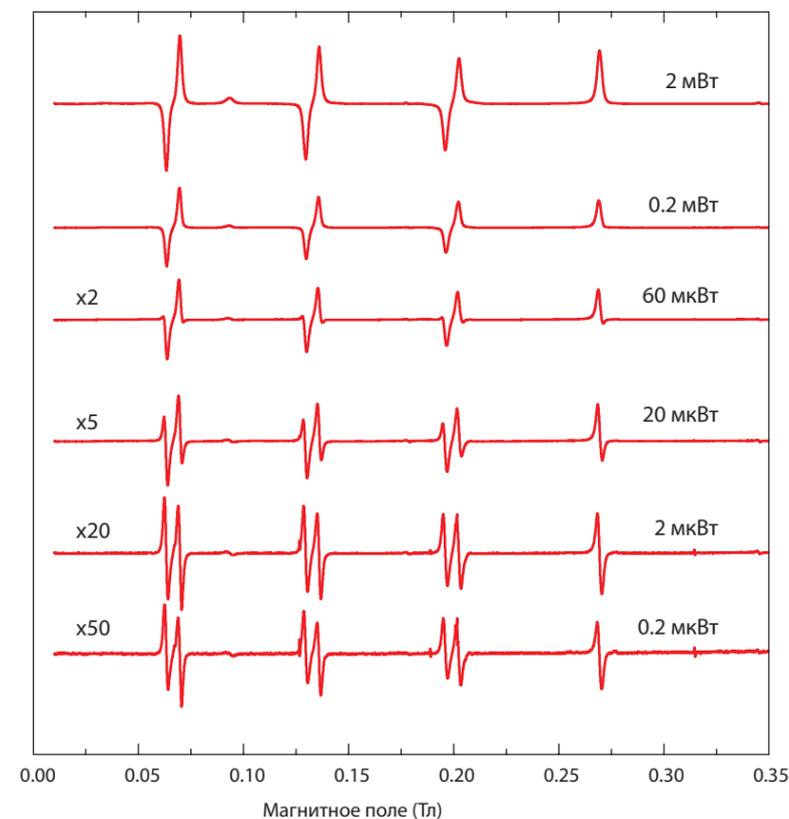


Рис. 1: Экспериментальные спектры примесного иона Ho^{3+} в форстерите (Mg_2SiO_4), записанные на спектрометре ELEXSYS E580 при различной мощности микроволнового генератора, указанной над правой частью спектра. В левой части приведено относительное увеличение масштаба спектра.

друпольной и магнитной дипольной подсистемами с частотой модуляции магнитного поля. При стандартной для ЭПР методике записи спектров с синхронным детектированием на частоте модуляции магнитного поля это приводит к появлению на спектрах ЭПР резонансных линий anomальной формы.

1. Тарасов В.Ф., Зарипов Р.Б., Соловаров Н.К., Суханов А.А., Жариков Е.В. Наблюдение электрического спинового квадрупольного резонанса примесных ионов Ho^{3+} в синтетическом форстерите. Письма в ЖЭТФ, 93, 312–316 (2011)
2. Tarasov F., Zaripov R.B., Solovarov N.K., Sukhanov A.A., Zharikov E.V. Combined magneto-electric spin resonance of impurity Ho ions in synthetic forsterite. Appl. Magn. Reson. 45, 239–253 (2014)

На пути создания элементной базы компьютеров будущего

Создан спиновый клапан, позволяющий производить полное переключение между нормальным и сверхпроводящим состояниями электрической цепи путём изменения взаимной ориентации намагниченностей ферромагнитных слоёв

В последнее десятилетие всё большее внимание уделяется идеям и экспериментам по созданию элементов сверхпроводниковой спиновой электроники. В настоящее время показано, в частности, что для использования в элементах квантовой логики перспективными могут оказаться слоистые тонкоплёночные структуры сверхпроводник/ферромагнетик/сверхпроводник (С/Ф/С). Именно эта С/Ф/С структура претендует стать базовым элементом квантовых вычислений, так называемым кубитом.

Помимо этих базовых элементов квантового компьютера, необходимы и пассивные элементы, способные включать и выключать сверхпроводящий ток в электрической цепи компьютера. В принципе, такие элементы, называемые спиновым клапаном (или спиновым ключём), также могут быть созданы на основе слоистых тонкоплёночных структур, состоящих из С- и Ф-слоёв. Комбинируя количество и порядок следования слоёв Ф- и С-материалов, можно создавать руками устройства с заданными свойствами. Это связано с тем, что на границе С/Ф свойства меняются не скачком, а существует некоторая переходная область взаимопроникновения свойств двух материалов. Это явление называется эффектом близости, в данном случае эффектом близости С/Ф. В спиновом клапане обыгрывается антагонизм двух явлений, ферромагнетизма и сверхпроводимости, а именно то, что спины электронов, попавших

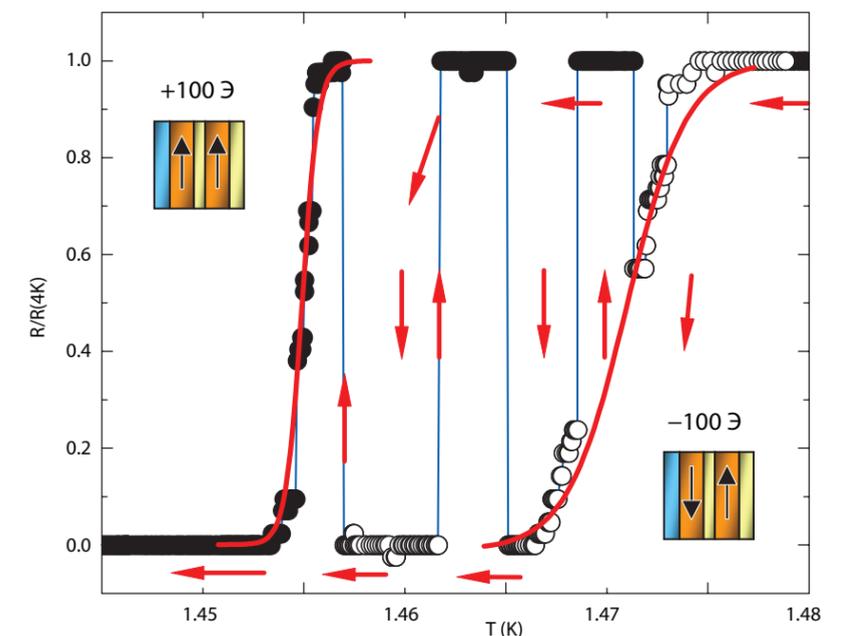


Рис. 1: Переключение между нормальным и сверхпроводящим состояниями в образце спинового клапана $\text{CoO}(4)/\text{Fe1}(2.4)/\text{Cu}(4)/\text{Fe2}(0.5)/\text{In}(230 \text{ нм})$ путём медленного понижения температуры в пределах ΔT_c и резким изменением направления внешнего магнитного поля, приводящим к изменению взаимной ориентации намагниченностей между антипараллельной и параллельной ориентациями.

в ферромагнетик, выстраиваются в одном направлении, а спины электронов куперовской пары направлены противоположно друг другу. Попадая в Ф-слой, спины электронов, составляющих куперовскую пару, вынуждены подчиниться правилу более сильного явления – ферромагнетизма.

Принцип работы спинового клапана базируется на идее контролировать эффект разрушения куперовских пар, ответственных за сверхпроводимость,

и, следовательно, температуру перехода в сверхпроводящее состояние T_c , манипулируя взаимной ориентацией намагниченностей Ф-слоёв в гетероструктуре, состоящей, к примеру, из двух Ф- и одного С-слоя в соответствующей комбинации. Возможность создания спинового ключа для сверхпроводящего тока, основанного на эффекте близости С/Ф, была впервые теоретически обоснована в 1997 году в работе Sanjivan

Oh., Youm D., Beasley M.R. Appl. Phys. Lett. 71, 2376 (1997). Ими в качестве ключа была предложена слоистая тонкоплёночная структура Ф1/Ф2/С. В работах Tagirov L.R. Phys. Rev. Lett. 83, 2058 (1999) и Buzdin A.I., Vedyayev A.V., Ryzhanova N.N. Europhys. Lett. 48, 686 (1999) предлагалась теоретически и другая конструкция спинового клапана Ф1/С/Ф2. Последняя была экспериментально апробирована в целом ряде работ, в которых было подтверждено предсказанное влияние взаимной ориентации намагниченностей на температуру сверхпроводящего перехода T_c . Вместе с тем, долгое время полного перехода из нормального в сверхпроводящее состояние наблюдать не удавалось вследствие того, что различие в T_c между антипараллельной T_c^{AP} и параллельной T_c^P ориентациями $\Delta T_c = T_c^{AP} - T_c^P$ всегда оказывалось меньше ширины сверхпроводящего перехода δT_c . Мы впервые наблюдали полное включение и выключение сверхпроводящего тока (рис. 1) [1]. Экспериментальная реализация эффекта спинового клапана была достигнута для мультислойной системы $CoO_x/Fe1/Cu/Fe2/In$. Здесь CoO_x – это антиферромагнитный слой, служащий для закрепления намагниченности слоя Fe1 в направлении магнитного поля, в котором замораживался образец; Fe1 и Fe2 – слои ферромагнитного железа; Cu – слой немагнитного металла для «развязывания» намагниченностей слоёв Fe1 и Fe2; In – слой сверхпроводника. Как видно из рис. 1, при антипараллельной конфигурации намагниченностей температура сверхпроводящего перехода T_c^{AP} составляет 1.472 К, а при параллельной конфигурации – $T_c^P = 1.453$ К. Полученное значение $\Delta T_c = 19$ мК не самое большое из наблюдавшихся ранее. Однако очень важно, что оно заметно больше, чем максимальное значение ширины перехода в сверхпроводящее состояние, которое составляет 7 мК. Это открывает возможность включать и выключать сверхпроводящий ток, протекающий через образец, в температурном интервале, соответствующем сдвигу T_c . Именно это демонстрирует рис. 1, в

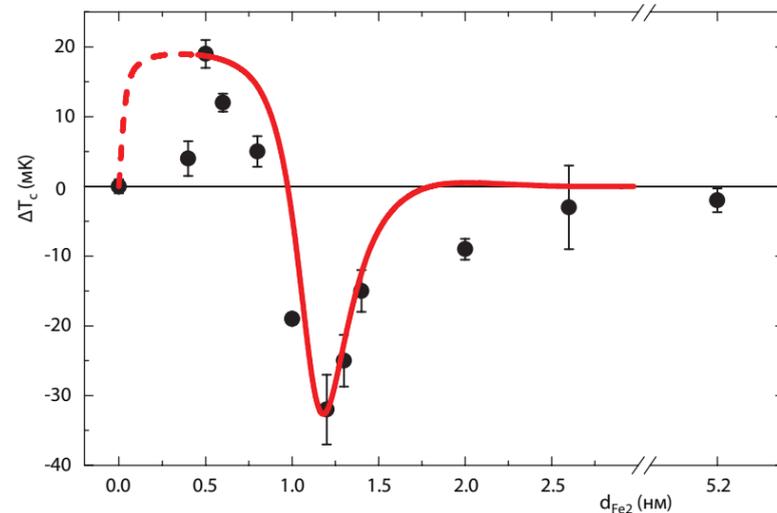


Рис. 2: Зависимость величины эффекта спинового клапана ΔT_c от толщины слоя Fe2. Красная линия – теория.

котором представлены результаты измерений электросопротивления одного из образцов при медленном изменении температуры в пределах ΔT_c и резких скачках значения магнитного поля. Как видно из рисунка, если зафиксировать температуру образца в пределах ΔT_c (например, при $T = 1.465$ К), можно осуществлять переход из сверхпроводящего в нормальное состояние и наоборот путём изменения внешнего магнитного поля от -100 до $+100$ эрстед. Результаты, полученные для обсуждаемого образца, находятся в согласии с предсказаниями работы Санжиун О и др., основанной на теории эффекта близости С/Ф. Действительно, главное требование теории для реализации эффекта спинового клапана в этом образце было выполнено, а именно, толщина слоя Fe2 была меньше глубины проникновения куперовских пар в слой железа (1 нм). И, наконец, высокое качество слоёв железа делало магнитные петли гистерезиса очень резкими, позволяя осуществлять хороший контроль над переключением взаимной ориентации намагниченностей Ф-слоёв путём приложения достаточно малого магнитного поля. Классические теории эффекта спинового клапана предсказывают, что $T_c^P < T_c^{AP}$. Мы обнаружили, что знак эффекта спинового клапана

ΔT_c зависит от толщины слоя железа $Fe2$ d_{Fe2} и осциллирует с переменной знака (рис. 2). Анализ зависимости $\Delta T_c(d_{Fe2})$ с использованием теории эффекта близости С/Ф позволил заключить, что её осциллирующее поведение обусловлено особенностями интерференции падающей на границу раздела С/Ф2 парной волновой функции, и волны, отражённой от внешней границы слоя Ф2. Если эта интерференция конструктивна, то T_c оказывается выше, если деструктивной – ниже. Этот анализ дал возможность определить все микроскопические параметры исследованной системы. Используя недавнюю теорию Фомина и др. [Письма в ЖЭТФ 91, 329 (2010)] и эти микроскопические параметры, нам удалось получить удовлетворительное описание знакопеременного осцилляционного поведения эффекта спинового клапана $\Delta T_c(d_{Fe2})$ (рис. 2) [2].

1. Leksin P.V., Garif'yanov N.N., Garifullin I.A., Schumann J., Vinzelberg H., Kataev V., Klingeler R., Schmidt O.G., Büchner B. Full spin switch effect for the superconducting current in a superconductor/ferromagnet thin film heterostructure. Appl. Phys. Lett. 97, 102505 (2010)
2. Leksin P.V., Garif'yanov N.N., Garifullin I.A., Schumann J., Vinzelberg H., Kataev V., Klingeler R., Schmidt O.G., Büchner B. Oscillation behavior of the spin valve effect for supercurrent in a superconductor/ferromagnet thin film heterostructures. Phys. Rev. Lett. 106, 067005 (2011)

Перспективные схемы оптической квантовой памяти

Разработаны новые схемы оптической квантовой памяти, основанные на непрерывном управлении фазовым синхронизмом, которые можно реализовать в изотопически чистых примесных кристаллах

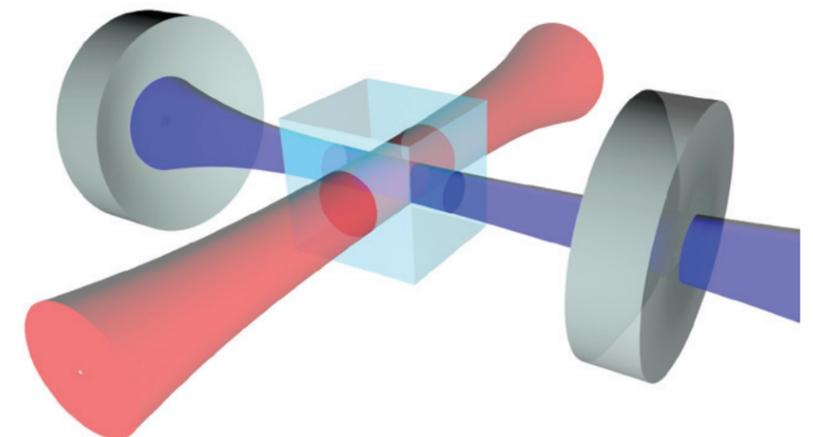


Рис. 1: Схема оптической квантовой памяти на основе непрерывного управления пространственным синхронизмом в резонаторе. Красный пучок – управляющее поле, синий пучок – сигнальное поле. Область пересечения пучков находится в примесном кристалле – носителе квантовой информации, который помещается в резонатор. Запись и воспроизведение сигнального поля осуществляется путём угловой модуляции управляющего пучка.

Создание оптической квантовой памяти является одной из актуальных задач современной квантовой оптики и информатики. Устройства, способные запоминать и воспроизводить квантовые состояния света, необходимы для работы оптических квантовых компьютеров и реализации дальнейшей оптической квантовой связи. Например, в системах квантовой связи через оптоволоконные каналы используются однофотонные или близкие к ним состояния, имеющие вид двугорбых световых импульсов. Квантовая информация, переносимая каждым световым импульсом, задаётся распределением однофотонного состояния по этим двум горбам. Если длина канала небольшая, около ста километров, то квантовую связь можно реализовать напрямую, без использования квантовой памяти. Однако если длина канала составляет несколько сотен километров и потери становятся слишком большими, то необходимо использовать квантовые повторители. При этом канал разбивается на короткие участки и на каждом из них информация со световых импульсов переносится на устройства памяти и обратно с задержкой на какое-то время, вплоть до нескольких секунд. Таким образом, можно сказать, что разработка квантовой памяти является одной

из ключевых задач на пути создания квантового интернета. Одним из направлений работы, проводимой в КФТИ КазНЦ РАН, является теоретическая разработка новых перспективных схем оптической квантовой памяти.

В настоящее время основное внимание уделяется схемам квантовой памяти, основанным на взаимодействии слабых световых импульсов с многоатомными системами в режиме фотонного эха, электромагнитно-индуцированной прозрачности и нерезонансного рамановского по-

глощения и рассеяния. В работах [1–5] был предложен и развит новый подход к проблеме, основанный на непрерывном управлении пространственным синхронизмом в протяжённой многоатомной системе. Такое управление можно осуществить за счёт модуляции показателя преломления резонансной среды [1] или за счёт угловой модуляции управляющего поля [2, 3]. Угловая модуляция, в частности, позволяет реализовать квантовую память без управления неоднородным уширением оптических переходов с по-

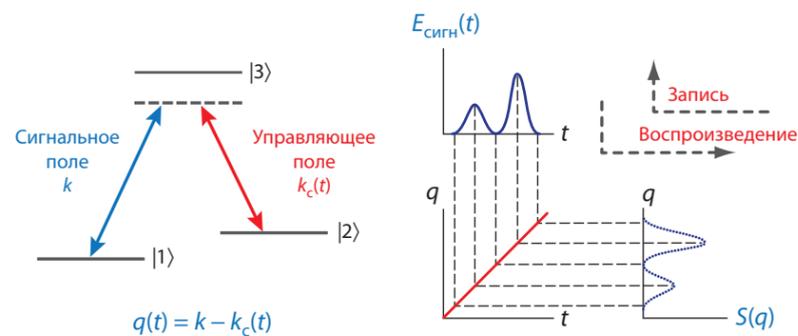


Рис. 2: Схема нерезонансного рамановского взаимодействия управляющего и сигнального полей с трёхуровневой системой атомов (слева) и схема записи и воспроизведения импульса сигнального поля через пространственную решётку когерентности, создаваемую на переходе 1-2, которая описывается амплитудой $S(q)$, где q – волновой вектор, характеризующий пространственное распределение когерентности.

мощью внешних электрических или магнитных полей. Такая полностью оптическая схема квантовой памяти удобна при использовании холодных атомов и центров окраски в алмазе.

Одна из возможных схем реализации показана на рис. 1. Управляющее и сигнальное поля взаимодействуют с носителем информации (примесным кристаллом), находящимся в резонаторе. При этом сигнальное поле соответствует одной из мод резонатора, а управляющее поле распространяется перпендикулярно оси резонатора. Пусть волновой вектор управляющего поля поворачивается в процессе нерезонансного рамановского взаимодействия со слабым (однофотонным) сигнальным полем (рис. 2). Тогда информация о временной форме однофотонного импульса обратимым образом проецируется на пространственную решётку спиновой когерентности, создаваемой на переходе между двумя нижними уровнями. Амплитуда входного поля в различные моменты времени переносится на спиновые волны с разным волновым вектором. Такое проецирование возможно в протяжённой многоатомной системе благодаря условиям пространственного синхронизма, которые позволяют переключать коллективное взаимодействие атомов с входным полем с одной спиновой волны на другую. В результате, в конце процесса записи в среде создаётся решётка когерент-

ности на спиновом переходе, которая представляет собой суперпозицию ортогональных спиновых волн в области взаимодействия. Считывание однофотонного состояния достигается путём спонтанного рамановского рассеяния управляющего поля на созданной решётке. Результирующий выходной импульс является суперпозицией импульсов, генерируемых от разных спиновых волн, которые в различные моменты времени удовлетворяют условию пространственного синхронизма для различных волновых векторов управляющего поля.

В последующих работах [4, 5] был развит ещё один вариант полностью оптического подхода, основанный на частотной модуляции контрольного поля. Такая схема обладает рядом достоинств: эффективная ширина линии поглощения не ограничивается неоднородным уширением оптических переходов и может легко модифицироваться между процессами записи и считывания информации. Кроме того, предлагаемая схема позволяет осуществлять временной сдвиг выходного импульса без его сжатия или растяжения за счёт неоднородного фазового сдвига считывающего управляющего поля.

Важным вопросом, безусловно, является возможность экспериментальной реализации предложенных схем памяти. В работах [3, 4] было показано, что при использовании

резонатора нерезонансное рамановское взаимодействие можно реализовать в примесных кристаллах, активированных редкоземельными ионами, а также в алмазе с NV-центрами. При этом наиболее удобными оказываются изотопически чистые кристаллы, в которых можно получить узкие неоднородно уширенные линии оптических переходов. Примером такого материала является кристалл $\text{YLiF}_4:\text{Nd}^{3+}$, обогащённый изотопами ^7Li и ^{143}Nd . При малых концентрациях примесных частиц неоднородная ширина оптических переходов в этом кристалле уменьшается до 10 МГц, что является, пожалуй, наименьшей величиной, наблюдаемой в примесных кристаллах. Первые эксперименты по квантовой памяти в этом кристалле поставлены недавно в работе [6].

В настоящее время исследования по данной теме ведутся в КФТИ КазНЦ РАН в тесном сотрудничестве и коллегами из Texas A&M University (группа квантовой оптики, рук. – проф. Ольга Кочаровская) и ИПФ РАН (лаборатория нелинейной спектроскопии, рук. – д.ф.м.н. Р. А. Ахмеджанов) и выполняются при поддержке Российского научного фонда.

1. Kalachev A., Kocharovskaya O. Refractive index control for optical quantum storage. *Phys. Rev. A* **83**, 053849(1-6) (2011)
2. Zhang X., Kalachev A., Kocharovskaya O. Quantum storage based on controlfield angular scanning. *Phys. Rev. A* **87**, 013811(1-9) (2013)
3. Kalachev A., Kocharovskaya O. Multimode cavity-assisted quantum storage via continuous phase-matching control. *Phys. Rev. A* **88**, 033846(1-7) (2013)
4. Zhang X., Kalachev A., Hemmer P., Scully M.O., Kocharovskaya O. Quantum memory based on phase matching control. *Laser Physics* **24**, 094016(1-13) (2014)
5. Zhang X., Kalachev A., Kocharovskaya O. All optical quantum storage based on spatial chirp of the control field. *Phys. Rev. A* **90**, 052322(1-8) (2014)
6. Akhmedzhanov R.A., Gushchin L.A., Kalachev A.A., Korableva S.L., Sobgayda D.A., Zelenskiy I.V. Atomic frequency comb memory in an isotopically pure $^{143}\text{Nd}^{3+}:\text{YLiF}_4$ crystal. *Las. Phys. Lett.* **13**, 015202(1-5) (2016)

Новые возможности фотонного эха

Определение зеемановских и псевдо-штарковских расщеплений оптических линий по форме эхо-отклика

Предложен и реализован новый метод спектроскопии для измерения зеемановских и псевдо-штарковских расщеплений частот оптических переходов.

Показано, что если во время излучения эхо-отклика подействовать на систему импульсом электрического или магнитного поля, то временная форма эха модулируется. Частота модуляции с хорошей точностью совпадает с величиной зеемановского или псевдо-штарковского расщепления в поле, равном амплитуде поля импульса (рис. 1).

Таким способом были измерены зеемановские расщепления линии $^4\text{T}_{15/2} \leftrightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ примесного иона Er^{3+} в двух кристаллических матрицах LuLiF_4 и YLiF_4 [1] и псевдо-штарковское расщепление R_1 -линии иона Cr^{3+} в рубине [2].

В случае импульсов электрического поля была определена величина псевдо-штарковского расщепления K_E для R_1 -линии иона хрома $2\partial\nu/\partial E = 214 \text{ кГцВ}^{-1}\text{см}$, что с хорошей точностью совпадает с результатом $220(80) \text{ кГцВ}^{-1}\text{см}$ (M. Cohen и N. Bloembergen, 1964).

В случае магнитных импульсов, поле которых направлено вдоль оси симметрии кристаллической матрицы, было учтено, что величина зеемановского расщепления $Z_{\pi(\sigma)} \sim (g_c \pm g_g)H$ пропорциональна разности (сумме) g -факторов возбуждённого $^4\text{F}_{9/2}$ и основного $^4\text{T}_{15/2}$ состояний для π - (σ -) поляризации светового импульса. Здесь H – амплитуда импульса магнитного поля. Это позволило определить не

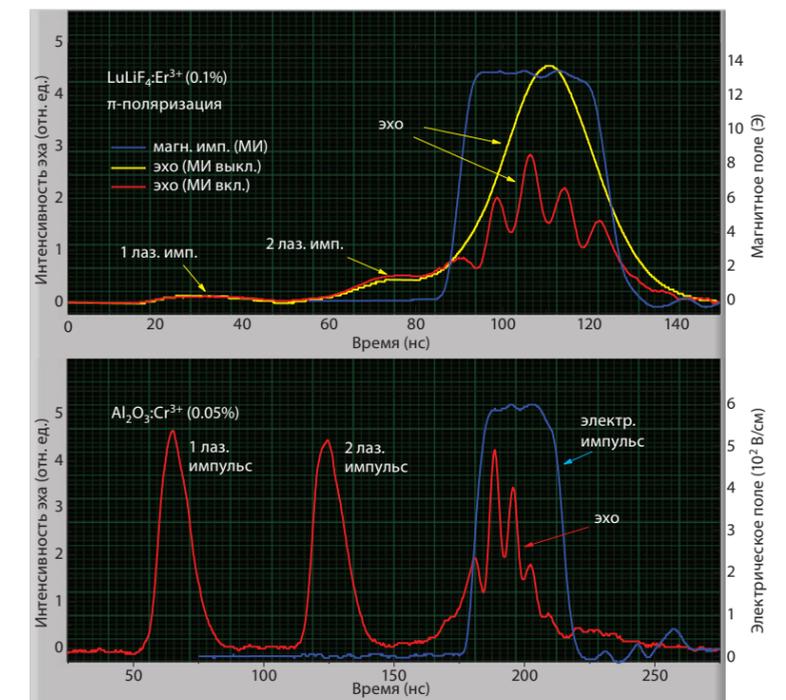


Рис. 1: Модуляция формы эха в $\text{LuLiF}_4:\text{Er}^{3+}$ импульсом магнитного поля амплитудой 13 Э и модуляция формы эха в рубине импульсом электрического поля амплитудой 600 В/см.

только разности или суммы g -факторов основного и возбуждённого оптических состояний, но и сами значения. Величины g_c и g_g для $\text{YLiF}_4:\text{Er}^{3+}$ и g_g для $\text{LuLiF}_4:\text{Er}^{3+}$ хорошо совпадают с известными, величина g -фактора возбуждённого состояния для $\text{LuLiF}_4:\text{Er}^{3+}$ $g_c = 9.6$ измерена впервые.

Отметим, что измеренные в эксперименте частоты расщеплений на несколько порядков меньше неоднородной ширины линии. Это стало возможным, благодаря особому свойству фотонного эха: вклад каждого возбуждённого светом диполя в эхо-отклик не зависит от положения частоты диполя в неоднородной линии.

Метод фотонного эха, предсказанный более 50 лет тому назад учёными нашего института У. Г. Коввиллемом и В. Р. Нагибаровым (Физ. Метал. и Металловед. 15, 313, 1963), всё в большей степени раскрывает свой потенциал и находит применение в различных областях физики.

1. Lisin V.N., Shegeda A.M., Samartsev V.V. The application of the weak magnetic field pulse to measure g -factors of ground and excited optical states by a photon echo method. *Laser Phys. Lett.* **12**, 025701(6pp) (2015)
2. Lisin V.N., Shegeda A.M., Samartsev V.V. Definition of shifts of optical transitions frequencies due to pulse perturbation action by the photon echo signal form. *EPJ Web of Conferences* **103**, 07004 (2015)

Микроволновая память на электронно-ядерных спинах

Реализован протокол квантовой памяти на ансамбле электронно-ядерных спинов с восстановлением записанной информации в заданный момент времени

Законы квантовой механики позволяют создать физические устройства – вычислители, которые могут значительно превосходить по своей мощности современные суперкомпьютеры. В таких квантовых компьютерах операции производятся не над ставшими уже традиционными битами (логический «ноль» и «один» в цифровом компьютере), а над суперпозициями квантовых состояний, которые принято называть кубитами. Создание квантового компьютера имеет большое значение ещё и потому, что размеры базовых элементов традиционных компьютеров уже подошли к своему пределу, поскольку они уже состоят всего лишь из нескольких сотен атомов. Такие элементы не «хотят» вести себя как частицы, подчиняющиеся классическим законам физики. Это приводит к пределу дальнейшей миниатюризации простейших элементов компьютера и, соответственно, к пределу дальнейшего ускорения классических вычислений.

Для создания квантового компьютера необходима физическая система, в которой можно выполнять набор унитарных преобразований (вентилей) над кубитами. Одним из необходимых элементов такого компьютера является квантовая память, способная сохранять информацию о состоянии кубитов за счёт переноса их состояния в ансамбль атомов – ячейку квантовой памяти и последующего восстановления в заданный момент времени. В так называемом гибридном квантовом компьютере, в качестве процессора предлагается использовать сверхпро-

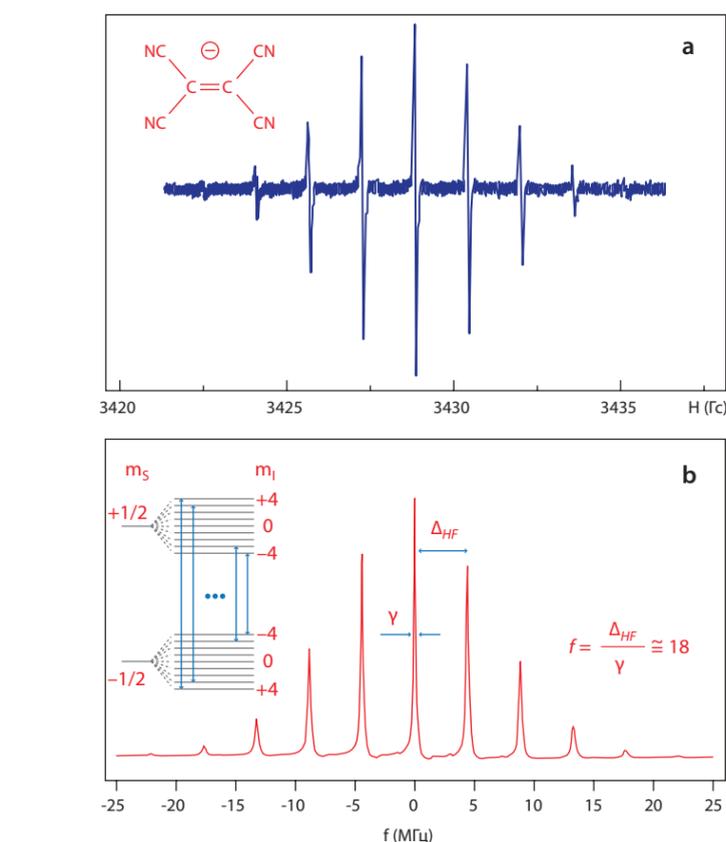


Рис. 1: Спектр ЭПР радикала TCNE⁻ в толуоле при T = 300 K (а). Фурье-образ спада свободной индукции после $\pi/2$ -импульса (б). На вставках показаны схема энергетических уровней и структурная формула радикала TCNE⁻.

водящие кубиты, при этом ансамбль электронных спинов вещества может играть роль памяти, а микроволновые фотоны будут осуществлять связь между процессором и памятью.

Другим важным приложением квантовой памяти является соз-

дание на её основе оптического квантового повторителя (репитора). Этот повторитель необходим для обеспечения абсолютной защиты передачи информации на большие расстояния в оптических квантовых коммуникациях.

В настоящее время успешно разрабатываются несколько подходов по созданию протоколов квантовой памяти, основанных на использовании различных взаимодействий между светом и веществом, которые способны восстанавливать квантовое состояние электромагнитного поля в нужный момент времени. Такое взаимодействие можно реализовать, например, на основе нерезонансного комбинационного (рамановского) взаимодействия фотонов с атомами, электромагнитно индуцированной прозрачности в веществе и фотонного эха [1–3].

Одним из вариантов квантовой памяти на основе фотонного эха является протокол, использующий вещество со спектром в виде эквидистантных узких линий (AFC – atomic frequency comb [4]). Чтобы понять принцип работы такой квантовой памяти, достаточно представить её аналог в виде набора закреплённых на одной оси механических маятников, собственные частоты колебаний которых отстоят друг от друга на одну и ту же величину Δ . Если возбудить такую систему одним импульсом (ударом), то все маятники начнут синхронно совершать колебания, каждый на своей частоте. Суммарный отклик будет уменьшаться, но вновь повторяться через время $1/\Delta$. На языке фотонного эха в эти времена будет происходить излучение фотонов, или считывание информации, записанной ранее в форме импульса-удара. Для AFC-протокола квантовой памяти роль маятников играют ансамбли атомов вещества, линии поглощения которых сгруппированы в узкие эквидистантные линии. В качестве «удара» выступает слабый импульс электромагнитного поля, или один фотон, квантовое состояние которых надо сохранить.

В экспериментах по квантовой памяти в оптическом диапазоне частот AFC-спектр готовится специальной сложной предварительной процедурой и только потом происходит запись информации. Для сохранения микроволновых фотонов нами предложено использовать радикал (молекула, захватившая, или имеющая

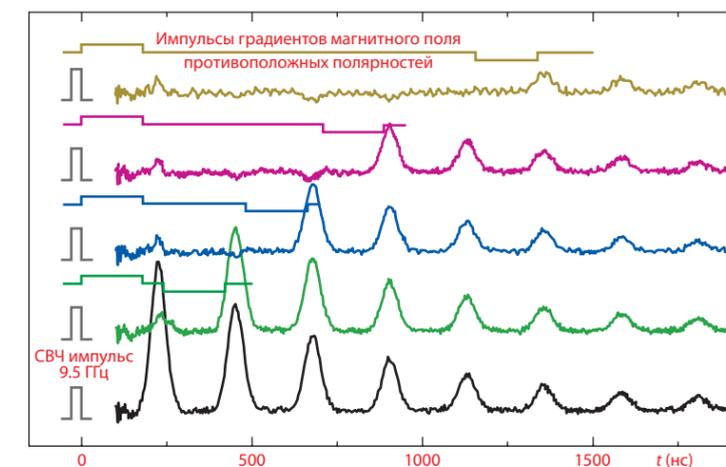


Рис. 2: Восстановление эхо-сигналов градиентными импульсами магнитного поля в разные моменты времени.

неспаренный электрон, в данном случае молекула тетрацианоэтилена с дополнительным электроном – TCNE⁻), спектр которого состоит из эквидистантных линий (рис. 1). Малая ширина отдельных линий радикала γ обеспечивается быстрым вращением молекул в жидкости растворителя. Эквидистантность линий в спектре обусловлена тем, что электрон одинаково взаимодействует с четырьмя ядрами азота, входящими в состав молекулы. Величина этого взаимодействия определяет величину расстройки Δ и время возникновения эха. За счёт подходящего выбора радикала нами получено рекордное значение резкости AFC-спектра – $f = \Delta/\gamma \sim 18$ при достаточно большом времени возникновения эха в микроволновом диапазоне частот. В оптическом диапазоне экспериментально достигнутое значение не превышает 8, тогда как для эффективной квантовой памяти резкость спектра AFC должна быть близка к 20.

В данной системе нами было реализовано сохранение от одного до трёх микроволновых импульсов [6, 7]. AFC-эхо сигналы, возникающие от одного микроволнового импульса, показаны на нижнем графике рис. 2. Как было сказано ранее, эхо в такой системе возникает в определённый момент времени $1/\Delta$. Для практического использования квантовой памяти должна быть реализована возможность

считывания информации в нужный момент – «по требованию». С этой целью мы использовали градиентные импульсы магнитного поля (рис. 2). Первый импульс на время своего действия изменяет частоту «маятников», для каждого на свою величину. Поэтому после действия импульса каждый «маятник» приобретает свою дополнительную фазу ϕ_r , что подавляет интерференцию спинов и появление AFC-эха. Градиентный импульс той же длительности, но обратной полярности, добавляет каждому «маятнику» ту же фазу, но обратного знака $-\phi_r$. Это приводит к восстановлению начальных условий и возникновению эха в нужный момент времени.

1. Kozhokin A.E., Molmer K., Polzik E. Quantum memory for light. Phys. Rev. A **62**, 033809 (2000)
2. Fleischhauer M., Lukin M.D. Dark-state polaritons in electromagnetically induced transparency. Phys. Rev. Lett. **84**, 5094 (2000)
3. Moiseev S.A., Kroll S. Complete reconstruction of the quantum state of a single-photon wave packet absorbed by a Doppler-broadened transition. Phys. Rev. Lett. **87**, 173601 (2001)
4. de Riedmatten H., Afzelius M., Staudt M.U., et al. A solid-state light-matter interface at the single-photon level. Nature **456**, 773 (2008)
5. Gerasimov K.I., Moiseev S.A., Morosov V.I., Zaripov R.B. Room-temperature storage of electromagnetic pulses on a high-finesse natural spin-frequency comb. Phys. Rev. A **90**, 042306 (2014)
6. Gerasimov K.I., Moiseev S.A., Morosov V.I., Zaripov R.B. Spin-frequency comb echo memory controlled by a pulsed-gradient of magnetic field. Proceedings of SPIE. **9533**, 953310-1 (2015)

Магнитная запись информации

Перемагничивание структур, полученных с помощью сканирующей зондовой нанолитографии

Среди современных устройств для сверхплотной записи и хранения информации одно из лидирующих мест занимают магнитные запоминающие устройства (МЗУ) в виде вращающихся жёстких магнитных дисков. Одной из важнейших характеристик МЗУ является плотность записанной информации.

Физической основой хранения информации в МЗУ такого типа является ориентация локального магнитного момента однородно намагниченной области в магнитном материале. При записи информации в двоичном коде локальный магнитный момент должен иметь две противоположные ориентации намагниченности, соответствующие состояниям «0» или «1». Анализ современных научных результатов и технологических разработок позволяет сделать вывод, что одним из самых перспективных методов является термоассистуемая магнитная запись на магнитных наночастицах, которые могут находиться в состояниях «0» или «1».

Термоассистуемая магнитная запись (HAMR – Heat Assisted Magnetic Recording) – запись с дополнительным нагревом импульсным лазером наночастиц, позволяет достичь плотности записи более 10 Тбит/дюйм².

В основе HAMR лежит эффект уменьшения коэрцитивной силы (H_c) магнитных частиц при увеличении их температуры. Это позволяет перемагничивать только отдельные наночастицы.

В нашей работе усовершенствованным методом сканирующей зондовой

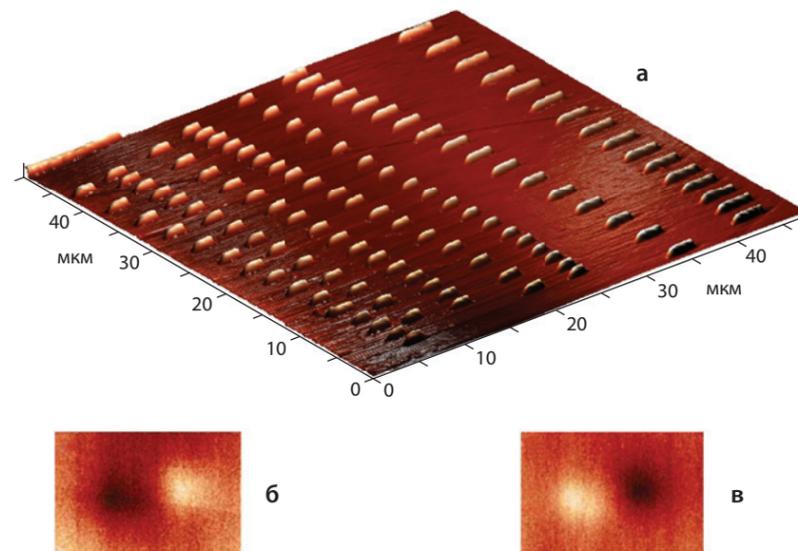


Рис. 1: Наночастицы пермаллоя, полученные методом сканирующей зондовой нанолитографии (а); магнитно-силовое изображение частицы пермаллоя, находящейся в состоянии «0» (б) и «1» (в).

нанолитографии в сверхвысоком вакууме получены ферромагнитные наночастицы никеля, кобальта, пермаллоя заданных размеров и формы (толщиной от 10 до 30 нм, шириной и длиной от 80 до 2000 нм (рис. 1а) [1].

С помощью магнитно-силовой микроскопии показано, что магнитное поле переключения частиц пермаллоя из состояния с однородной намагниченностью на противоположное по направлению уменьшается с 680 до 200 Э при увеличении температуры частиц от 300 до 650 К. При этом более чем в 2 раза уменьшается разброс полей переключения [1].

Выполнены теоретические расчёты значений H_c частиц пермаллоя различного размера в интервале температур от 300 до 650 К, смоделированы

петли гистерезиса таких частиц, получены зависимости H_c пермаллоя от температуры, которые достаточно хорошо совпали с расчётными [1]. Полученные результаты важны в связи с возможным использованием ферромагнитных наночастиц для сверхплотной записи информации.

1. Нургазизов Н.И., Ханипов Т.Ф., Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Чулкинов А.П. Исследование процессов перемагничивания частиц пермаллоя при высоких температурах методами магнитно-силовой микроскопии. ФТТ 56, вып. 9, 1756–1762 (2014)

Секреты записи информации

Магнитоэлектрические свойства локально-индуцированных состояний в манганитах

Создание локальных состояний, обладающих магнитоэлектрическими свойствами, вызывает особый интерес в связи с возможностью реализации записи информации при воздействии как магнитного, так и электрического полей. Методами атомной силовой микроскопии были созданы и исследованы наноразмерные состояния (рис. 1), индуцированные электрическим полем зонда атомного силового микроскопа (АСМ), в образцах лантан-стронциевых манганитов. Было обнаружено [1], что эти состояния обладали избыточным зарядом на поверхности и проявляли пьезоэлектрические свойства. Пример проявления записанной информации в виде локального пьезо-электрического отклика представлен на вставке на рис. 1. Такой рельеф в пьезо-режиме не исчезает даже на вторые сутки, что свидетельствует об эффективности записи информации нашим методом. Развитая модель возникновения поляризации при создании таких заряженных состояний на поверхности показала, что эти состояния связаны с фазовым разделением с зарядовыми неоднородностями. Поляризация возникает при сдвиге зарядовых неоднородностей относительно противоположно заряженной матрицы в поле зонда АСМ. В результате появляется поляризация, связанная с пространственным перераспределением заряда локализованных носителей. Пьезо-электрический отклик обусловлен достаточно сильной связью локализованных зарядов с решёткой за счёт эффекта Яна-Теллера.

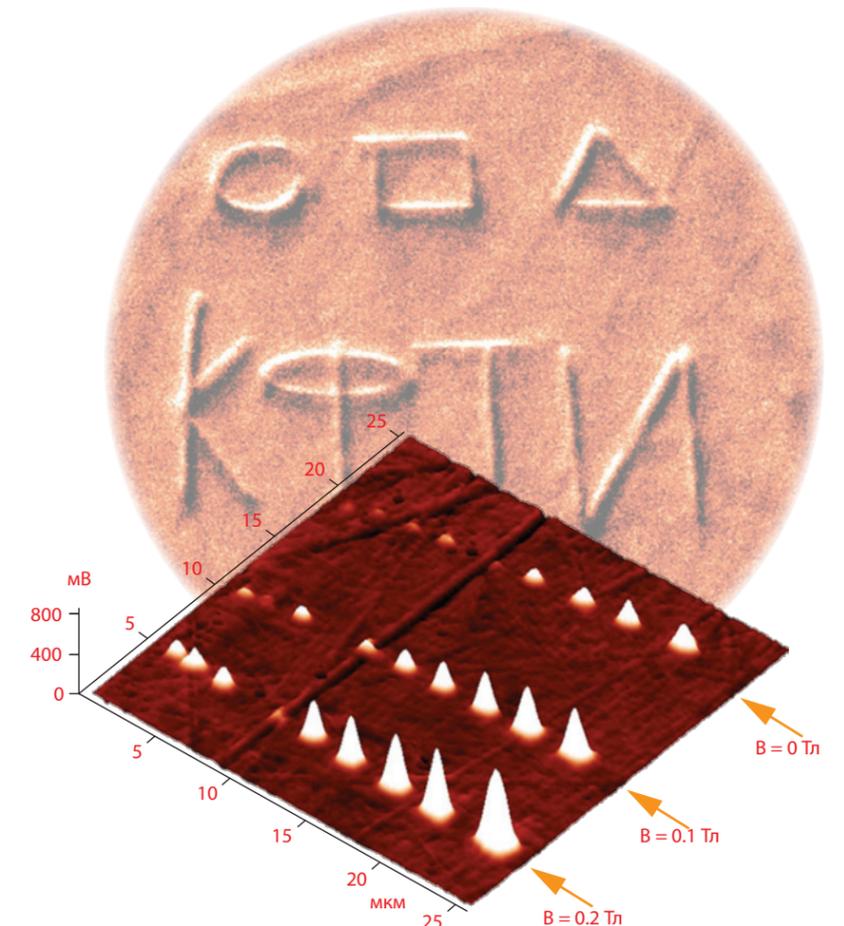


Рис. 1: 3D картинка поверхностного потенциала, измеренных в Кельвин-режиме индуцированных состояний в различных магнитных полях. На вставке изображение индуцированных состояний в пьезо-режиме.

В экспериментах по исследованию влияния магнитного поля на процесс записи локальных состояний поле от зонда АСМ прикладывалось в точке в течение определённого времени в различных магнитных полях. Из рис. 1 видно, что потенциал и размеры индуцированных состояний сильно изменяются, когда локальное электрическое поле прикладывается в присутствии магнитного поля. Таким образом, можно влиять на процесс

записи информации локальным электрическим полем, прикладывая внешнее магнитное поле.

1. Мамин Р.Ф., Бизяев Д.А., Бухараев А.А. Локально-индуцированные заряженные поляризованные состояния в манганитах. Известия РАН, сер. физ. 75, 10–13 (2011)
2. Mamin R.F., Strle J., Bizyaev D.A., Yusupov R.V., Kabanov V.V., Kranjec A., Borovsak M., Mihailovic D., Bukharaev A.A. Influence of magnetic field on electric-field-induced local polar states in manganites. Appl. Phys. Lett. 107, 192906 (2015)

Плазмонные нанотехнологии

Ионная имплантация: от синтеза металлических наночастиц к формированию тонкоплёночных дифракционных решёток

Пути развития и совершенствования современной микроэлектроники опираются на поиск новых фотонных наноматериалов и создание на их основе комбинированных оптоэлектронных устройств. Наиболее перспективными для этих целей являются плазмонные композиционные среды с металлическими наночастицами (МН). Коллективное возбуждение электронов проводимости в МН под действием электромагнитной волны света, так называемый поверхностный плазмонный резонанс (ППР), при возбуждении локального поля стимулирует в частицах различные оптические резонансные явления в широком спектральном диапазоне, например, приводит к появлению селективного ППР-поглощения, а также вызывает разнообразные стимулированные нелинейно-оптические эффекты [1]. Наноплазмонные материалы могут применяться для задач фотоники как самостоятельные среды, а также быть использованы для изготовления микроструктурированных устройств, например, оптических плазмонных дифракционных решёток. В качестве примера на рис. 1 приведено изображение атомно-силового микроскопа (АСМ) с комбинированной дифракционной решёткой на основе пористого германия с наночастицами серебра.

Среди методов синтеза МН в различных матрицах, таких как магнетронное распыление, конвекционный процесс, ионный обмен, золь-гель осаждение и др., наиболее предпочтительным для использования в

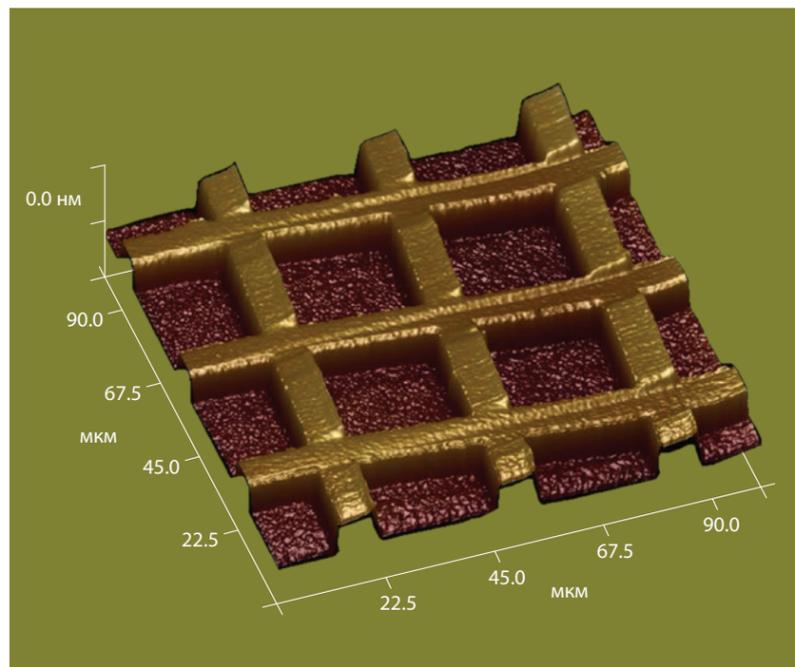


Рис. 1: АСМ-изображение плазмонной дифракционной решётки из пористого германия с наночастицами серебра, сформированной ионной имплантацией.

области нанофотоники является ионная имплантация [1]. Используя ионную имплантацию для синтеза МН, на практике удаётся достигнуть наиболее высоких, по сравнению с другими методами, значений фактора заполнения металлом облучаемой матрицы за счёт принудительного внедрения атомов металла в неё с концентрацией выше равновесного предела растворимости. Благодаря такой возможности, в КФТИ впервые на практике был осуществлён ионный синтез наночастиц ряда

благородных и переходных металлов в различных диэлектриках (кварц, силикатные стёкла, сапфир), полимерах (ПММА, полиимид, эпоксидная смола) и полупроводниках (Si, Ge, TiO₂, ZnO, As₂S₃) [1]. Отметим, что помимо синтеза МН, имплантация позволяет обеспечить контролируемое структурирование облучаемой поверхности, используя процесс ионного травления. Как пример, на рис. 2 приведено изображение сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), демонстрирующее фрагмент

поверхности пористого кремния, содержащего наночастицы серебра. Порообразование и синтез наночастиц одновременно были реализованы на подложке c-Si в одном технологическом цикле имплантации [1].

Метод ионной имплантации является одним из эффективных способов введения одиночной примеси в приповерхностную область материала на глубину до нескольких микрон. Степень модификации материала обуславливается его индивидуальными особенностями, а также совокупностью параметров имплантации, таких как тип внедряемого иона, его энергия, плотность тока в ионном пучке, температура мишени и др. Физические стадии ионного синтеза МН в зависимости от количества имплантируемой примеси схематически показаны на рис. 3 [1]. Понимание природы данных процессов составляет фундаментальную основу исследований, проводимых в КФТИ, связанных с методом ионной имплантации и поиском технологи-

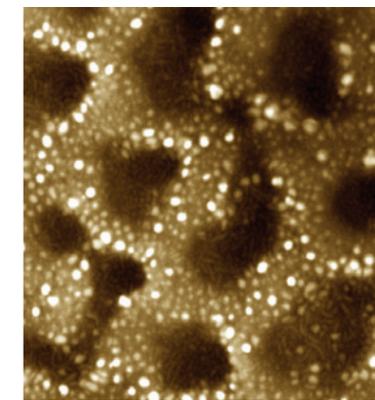


Рис. 2: СЭМ-изображение пористого кремния с ионно-синтезированными наночастицами серебра.

ческих способов получения новых типов наноматериалов и создания фотонных устройств при их участии.

К другим достижениям КФТИ, в последние годы вошедшим в перечень достижений РАН и связанным с ионным синтезом наноматериалов следует отнести следующее [1]:

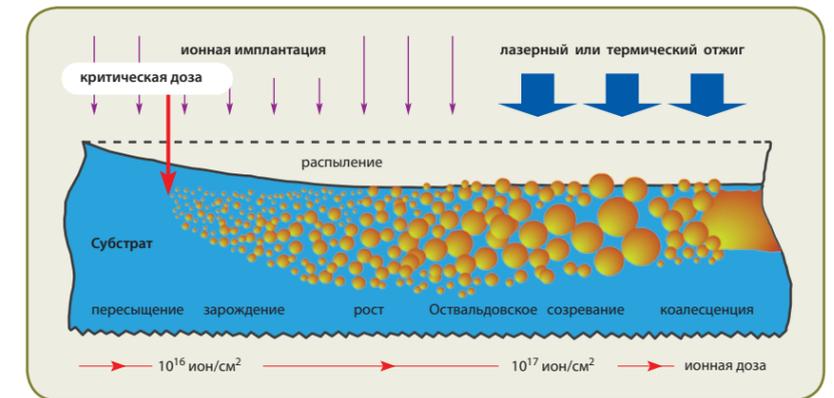


Рис. 3: Схема основных физических стадий формирования наночастиц в облучаемой матрице (в поперечном сечении) в зависимости от ионной дозы.

– установлено, что материалы на основе оптически-прозрачных диэлектрических матриц с МН (меди, серебра и золота) проявляют нелинейно-оптические свойства при пико- и фемтосекундных временах лазерных импульсов в ближних УФ и ИК диапазонах вдали от частот плазмонного поглощения наночастиц. Впервые наблюдаются эффекты нелинейной рефракции с МН, обусловленной оптическим эффектом Керра, а также нелинейного насыщенного (в УФ области) и двухфотонного (в ИК области) поглощений;

– впервые реализован и изучен процесс синтеза наночастиц благородных металлов при ионной имплантации полимеров, находящихся в вязкотекучем состоянии. Были сформированы различные типы дисперсных ППР наноструктур, образованные в вязком полимере с МН различных размеров. Установлено, что морфология композиционного материала, определяющая его оптические свойства, зависит как от вязкости самого полимера, так и от количества имплантированного металла;

– разработана новая методика формирования оптических плазмонных дифракционных элементов и фотонных кристаллов на поверхности диэлектриков (SiO₂, сапфир и др.), полимеров и полупроводников (пористые Si и Ge) при их низкоэнергетической имплантации ионами благородных металлов через поверхностные маски [2]. В результате получены периоди-

ческие микроструктуры (пример, рис. 1), комплексный показатель преломления в которых обеспечивается имплантированными областями, содержащими МН, характеризующиеся ППР поглощением. Подобные структуры могут эффективно применяться на практике в элементах оптической коммуникации для введения в плёночные волноводы лазерного излучения, для исследования и оптического контроля за напряжениями деформаций поверхности твёрдого тела методом муаровых картин, как температурный сенсор при стационарном или импульсном нагреве материалов в агрессивных средах.

Таким образом, плазмонные материалы с МН представляют как фундаментальный, так и практический интерес для применения в современной оптоэлектронике и нанофотонике. Разработки КФТИ показывают, что метод ионной имплантации может быть эффективно использован для синтеза МН и создания на их основе новых наноматериалов и устройств.

1. Степанов А.Л. Фотонные среды с наночастицами, синтезированными ионной имплантацией. Саарбрюккен, Lambert Acad. Publ., 2014, 353 с.
2. Степанов А.Л., Нурдин В.И., Валеев В.Ф., Галляудинов М.Ф., Осин Ю.Н. Дифракционная решётка на полимерной основе, Патент РФ на изобретение № 2561197, 2015.

Молекулярные магниты

Исследование влияния спин-спиновых взаимодействий на мономолекулярные свойства гетероспиновых кластеров Fe_2Dy_2

В последнее время активно исследуются многоядерные кластеры, которые характеризуются такой медленной релаксацией намагниченности при низких температурах, что индивидуальные молекулы ведут себя как магниты. Уже синтезированы молекулы, которые после намагничивания в магнитном поле при $T = 2$ К, сохраняют 40% намагниченности после хранения их при данной температуре в течение двух месяцев. Такие кластеры можно назвать молекулы-магниты и они считаются перспективными для хранения информации.

Для реального применения этого класса молекул необходимо создать молекулы с достаточно высокой температурой блокирования намагниченности. В последние годы интенсивно синтезируются и исследуются 3d/4f кластеры, как перспективные для создания новых молекул-магнитов. Особый интерес вызывают кластеры с ионами диспрозия Dy^{3+} , которые обладают большой анизотропией магнитных свойств.

Для направленного синтеза новых молекулярных магнитов на основе ионов диспрозия необходимо установить взаимосвязь динамики намагниченности с анизотропией локальных свойств ионов диспрозия и спин-спиновыми взаимодействиями в кластерах. Эти вопросы изучаются в КФТИ совместно с учёными из Германии (Университет Карлсруэ, группа проф. А. Powell) на примере ряда родственных четырёхядерных кластеров Fe_2Dy_2 (рис. 1). Показано, что незначительные изменения в

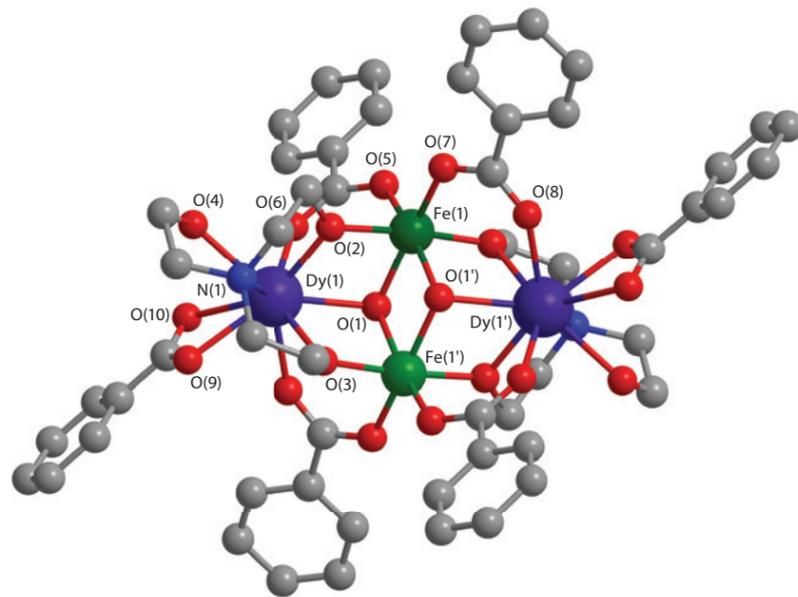


Рис. 1: Четырёхядерный кластер Fe_2Dy_2 , проявляющий свойства мономолекулярных магнитов.

симметрии ближайшего окружения иона диспрозия за счёт изменения заместителей в дальних лигандах существенно влияют на мономолекулярные свойства этих кластеров. ЭПР исследование позволило определить, что при низких температурах их магнитные свойства определяются в основном фрагментом Dy-Dy с практически одноосной анизотропией локальных магнитных свойств ионов Dy и диполь-дипольным взаимодействием между ионами. Установлено, что изменения мономолекулярных свойств в этих кластерах сопровождаются изменением величины диполь-дипольного взаимодействия между ионами Dy^{3+} , что в свою очередь связано как с изменением величины gz иона диспрозия, так и с некоторым

изменением направления оси лёгкого намагничивания.

Для соединений, построенных из четырёхядерных кластеров Fe_2Dy_2 , обнаружено изменение формы сигнала при повторной записи спектра. Показано, что изменение связано с большой анизотропией магнитных свойств ионов диспрозия и обусловлено переориентацией части мельчайших кристалликов (порошинок) магнитным полем даже небольшой величины.

1. Baniodeh A., Lan Y., Novitchi G., Mereacre V., Sukhanov A., Ferbinteanu M., Voronkova V., Anson C.E., Powell A.K. Magnetic anisotropy and exchange coupling in a family of isostructural $Fe_{II}2Ln_{III}2$ complexes. *Dalton Trans.* **42**, 8926–8938 (2013)

Свет управляет спинами металлопорфиринов

Исследование взаимодействия парамагнитных ионов с фотовозбуждёнными молекулами. ВР ЭПР

Исследование направлено на решение фундаментальной проблемы создания новых функциональных материалов с управляемыми свойствами как элементов спинтроники, молекулярной электроники и информационных систем. Системы, в которых реализуется обменное взаимодействие с фотовозбуждёнными органическими молекулами, вызывают большой интерес, так как они открывают новую стратегию для создания молекулярных материалов, магнитные и спиновые свойства которых могут управляться светом. При фотовозбуждении соединения с помощью импульсного лазера молекулы порфирина переходят из основного немагнитного состояния в возбуждённое синглетное (S) состояние, а затем в триплетное (T) состояние с неравновесным распределением населенностей спиновых подуровней – поляризациями электронных спинов.

При фотовозбуждении систем, в которых триплетные молекулы взаимодействуют со стабильными парамагнитными центрами или с другими триплетными молекулами, могут возникать новые спин-поляризованные состояния. Для управления свойствами фотовозбуждённых систем необходимо знать, в какой степени свет влияет на их свойства и в каких случаях возникают новые достаточно долгоживущие спин-поляризованные состояния.

Для решения этой задачи методами импульсного и времязрешённого ВР ЭПР в X и Q диапазонах в широком температурном интервале, используя

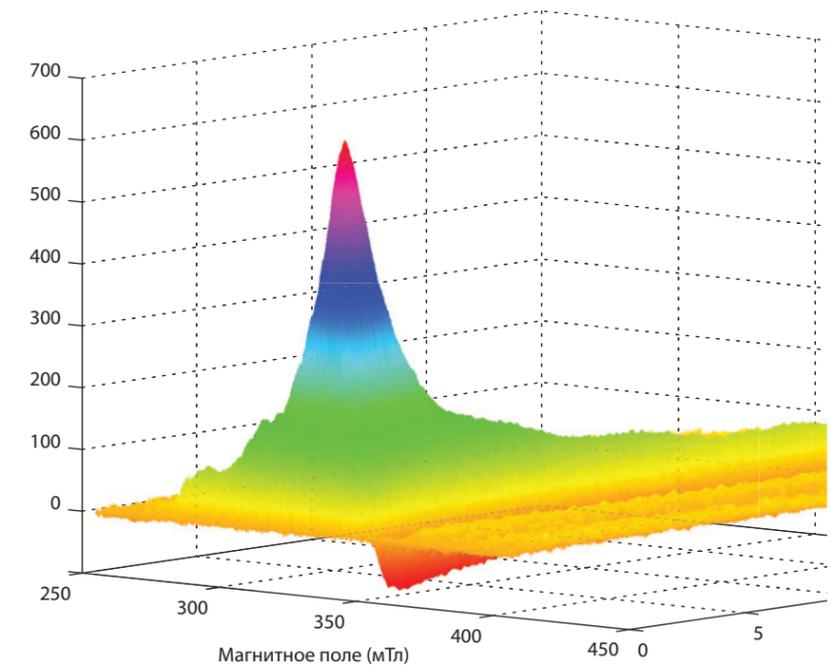


Рис. 1: Трёхмерный спектр фотовозбуждённой супрамолекулы из двух медьпорфириновых комплексов в X диапазоне.

также численные расчёты спектров ЭПР, исследованы поляризация электронных спинов, её динамика и спиновые состояния, возникающие при фотовозбуждении нескольких новых групп соединений на основе молекул металлопорфирина.

Мономерные медьпорфириновые комплексы

Исследование производных медьпорфиринов (CuP), для которых ожидается достаточно сильное обменное взаимодействие между несвязанными электронами иона меди и порфириновой молекулы после фотовозбуждения, показало, что для CuP изменение лигандов

на периферии влияет на тип и время жизни поляризации электронных спинов основного состояния системы. Впервые обнаружена спиновая поляризация возбуждённого квартета медьпорфирина. Одновременно наблюдается неравновесная спиновая поляризация основного состояния.

Супрамолекула из двух медьпорфириновых комплексов

Присоединение краун-эфирных групп в качестве боковых заместителей порфиринов приводит к возможности их самоорганизации за счёт взаимодействия катионов щелочных и других металлов с краун-эфирными макроциклами. Самоорганизация

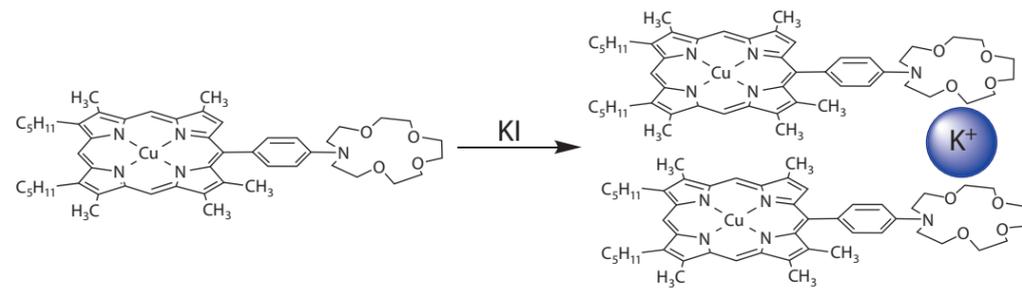


Рис. 2: Структура мономера медьпорфирина с аза-краун лигандом и схема димеризации в присутствии катиона калия.

порфиринов и металлопорфиринов привлекает внимание, так как мультипорфириновые системы могут найти применение во многих областях, в частности, в качестве фотопреобразующих устройств. В КФТИ впервые

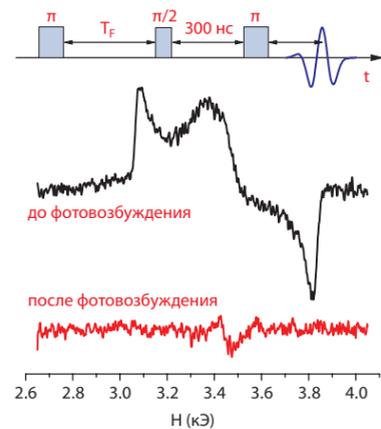


Рис. 3: Эхо-детектируемые спектры ZnPCu системы в замороженном растворе при $T = 40$ К в X диапазоне до и после фотовозбуждения. Для регистрации эхо-детектируемого спектра ЭПР от фотоиндуцированных состояний системы с парамагнитным ионом предложена трёхимпульсная последовательность для минимизации интенсивности сигнала от иона меди и выделения сигнала от фотоиндуцированных состояний ZnPCu системы.

исследованы спин-поляризованные состояния фотовозбуждённого димера из двух молекул медьпорфирина. Методом стационарного ЭПР доказан факт димеризации медьпорфириновых комплексов с аза-краун лигандом при добавлении в раствор соли KSCN. Из согласования теоретически рассчитанных и экспериментальных

спектров определены параметры, характеризующие свойства иона меди в мономерном и димерном фрагментах, структура димерного фрагмента и величина изотропного обменного взаимодействия между ионами меди в супрамолекуле. Показано, что данная система обладает способностью формировать относительно долгоживущее возбуждённое состояние: при фотовозбуждении этой молекулы наблюдается спектр от основного состояния системы, на более поздних временах проявляется спектр от возбуждённого состояния, возникающего за счёт обменного взаимодействия между фотоиндуцированным кватерным состоянием одной из молекул медьпорфирина с ионом меди второй, не фотовозбуждённой молекулы медьпорфирина.

Цинкпорфирин с присоединённым комплексом меди

Более слабые спин-спиновые взаимодействия проявляются между фотоиндуцированными состояниями цинкпорфирина и присоединёнными комплексами меди. Однако, даже в этом случае обнаружен частичный перенос поляризации электронных спинов с триплетного состояния цинкпорфирина на состояния присоединённого комплекса иона меди. Эти результаты получены при изучении методами ВР ЭПР и эхо-детектируемого ЭПР фотоиндуцированных состояний новой системы, построенной из молекулы цинкпорфирина, ковалентно связанной с комплексом иона меди (ZnPCu). Данные ЭПР показали, что спины электронов в обеих подсистемах ZnPCu, в фотовозбуждённом

триплетном цинкпорфирине и в комплексе иона меди, поляризованы. Форма спектров и эхо-детектируемая нутационная спектроскопия указывают на наличие только слабого спин-спинового взаимодействия между подсистемами.

Результаты объяснены в модели, предполагающей триплетный механизм формирования поляризации спинов в цинкпорфириновой подсистеме и перенос поляризации на медную подсистему через флип-флоп процесс, вызванный обменным взаимодействием между подсистемами.

1. Iyudin V.S., Kandrashkin Yu.E., Voronkova V.K., Tyurin V.S., Kirichenko E.N. Time-resolved EPR spectra of photoexcited copper porphyrin. *Appl. Magn. Reson.* **40**, 75–89 (2011)
2. Kandrashkin Yu.E., Iyudin V.S., Voronkova V.K., Mikhailitsyna E.A., Tyurin V.S. Continuous-wave and time-resolved electron paramagnetic resonance study of dimerized aza-crown copper porphyrins. *Appl. Magn. Reson.* **44**, 967–981 (2013)
3. Sukhanov A.A., Konov K.B., Salikhov K.M., Voronkova V.K., Mikhailitsyna E.A., Tyurin V.S. Time-resolved continuous-wave and pulse EPR investigation of photoinduced states of zinc porphyrin linked with an ethylenediamine copper complex. *Appl. Magn. Reson.* (accepted, 2015), DOI 10.1007/s00723-015-0705-0

Моделирование свойств молекулярных магнитов

Высокочастотная ЭПР-спектроскопия позволяет определить энергетические параметры, критичные для работы молекулярных магнитов

Молекулярные магниты являются перспективными системами будущих элементов памяти. Особенностью таких объектов является возможность скачком изменять их магнитные свойства. Такие процессы возможны при определённых значениях магнитных полей, где различные состояния энергии магнитных ионов очень близки между собой и отделены лишь малым зазором. Зазоры или энергетические щели образуются, когда различные состояния взаимодействуют между собой. На вставке (рис. 1) показано поведение энергии в магнитном поле без взаимодействия (пунктир) и при его наличии (сплошная линия). Взаимодействие приводит к «расталкиванию» уровней, образуя щель в области антипересечения.

Нами разработан прямой метод измерения энергетических зазоров между антипересекающимися подуровнями. Метод основан на регистрации спектров ЭПР вблизи области взаимодействия, при наблюдении резонансных переходов с антипересекающихся уровней основного дублета на возбуждённый синглет.

На рис. 1 представлены спектры ЭПР иона Ho^{3+} в кристалле LiYF_4 в ориентации $V||c$. При увеличении резонансной частоты от 210.25 ГГц линии ЭПР начинают сходиться. При отсутствии взаимодействия на частоте 210.55 ГГц они бы слились с образованием линии удвоенной интенсивности. Однако в эксперименте наблюдается резкое уменьшение интенсивности, что свидетельствует

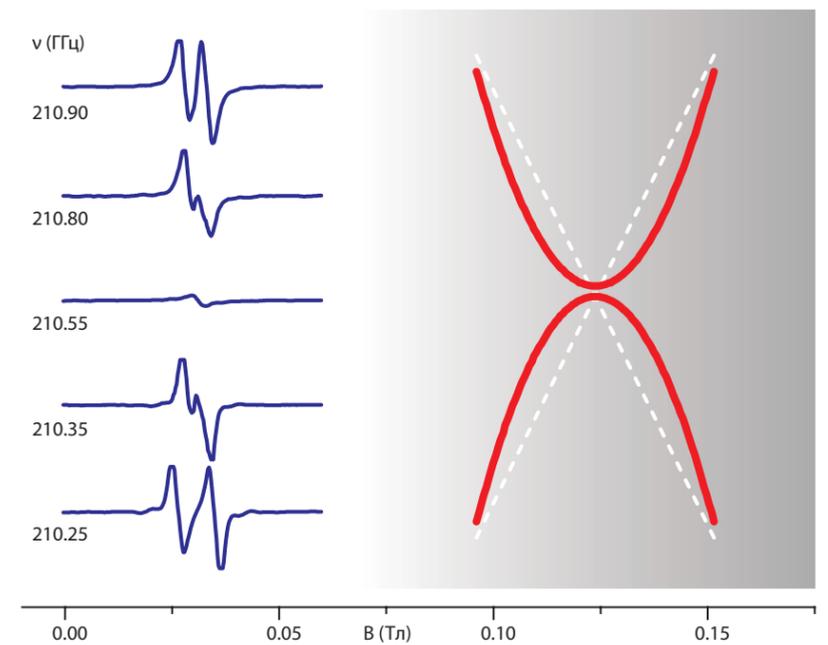


Рис. 1: Спектры ЭПР кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ в области антипересечения, вызванного сверхтонким взаимодействием и условная схема энергетических уровней (на вставке).

о попадании резонансной частоты в энергетическую щель. Используя теоретически рассчитанные параметры, можно получить величины энергетических зазоров.

Экспериментально было обнаружено, что для кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ есть два механизма, вызывающих эффект антипересечения. Первым механизмом является сверхтонкое взаимодействие, которое расталкивает электронно-ядерные подуровни, отличающиеся проекциями ядерных магнитных квантовых чисел на два. Второй механизм – случайные деформации в кристалле. Деформации приводят к появлению низкосимметричных

компонент в потенциале кристаллического поля, что вызывает антипересечения подуровней с одинаковыми ядерными проекциями. В данном случае измерение энергетических зазоров позволяет также получить количественные сведения о случайных деформациях в кристалле.

Подробное описание метода представлено в работах [1, 2].

1. Shakurov G.S., et al. Direct Measurements of anti-crossings of the electron-nuclear energy levels in $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ with submillimeter EPR spectroscopy. *Appl. Magn. Reson.* **28**, 251–265 (2005)
2. Shakurov G.S., et al. Random strain effects in optical and EPR spectra of electron-nuclear excitations in $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ single crystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 24727–24738 (2014)

Экзотическая сверхпроводимость

Экспериментальное свидетельство триплетного спаривания электронов в сверхпроводнике

11 декабря 1913 года голландский физик Камерлинг-Оннес в своей Нобелевской лекции продемонстрировал свое открытие. Оно заключалось в том, что при охлаждении ртути до температуры, близкой к абсолютному нулю, её электрическое сопротивление становится пренебрежимо малым. Вместе с тем, он заметил, что это исчезновение сопротивления не происходит плавно, а возникает резко. В связи с этим он заключил, что ртуть при температуре 4.2 К переходит в новое состояние, которое может быть названо сверхпроводящим. Он обнаружил, что это состояние может быть разрушено достаточно сильным внешним магнитным полем.

Несколько позже в апреле-июне 1914 года Камерлинг-Оннес открыл, что электрический ток, возбуждённый в замкнутом кольце свинцового провода, циркулирует в течение полутора месяцев. Это однозначно свидетельствовало о том, что электрическое сопротивление образца действительно равно нулю. В дальнейшем физики установили, что сверхпроводимость обусловлена парой электронов, поскольку согласно магнитным измерениям носители тока в сверхпроводящем состоянии имели заряд, равный заряду двух электронов. Этот вывод был блестяще подтвержден теоретиками середины 20-го столетия Джоном Бардиным, Леоном Купером и Джоном Шриффером. Впоследствии созданная ими теория получила название теории БКШ по первым буквам фамилий создателей этой теории. Из этой теории следовало, что куперовские пары, являющиеся «кирпичиками» по-

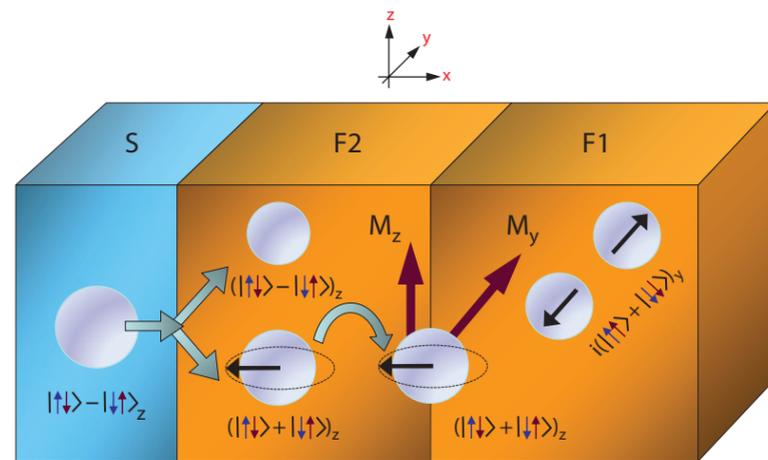


Рис. 1: При проникновении парной волновой функции из S слоя в слой F2 возникают синглетная и триплетная компоненты намагниченности относительно слоя F2, триплетная компонента приобретает проекцию спина на ось y, равную +1.

нимания явления сверхпроводимости, имеют суммарный спин, равный нулю. Это означало, что спины электронов, составляющих куперовскую пару, направлены противоположно друг к другу. И действительно, в большинстве сверхпроводников ток связан с куперовскими парами, обладающими нулевым спином.

Вместе с тем, теория не исключает возможности спаривания электронов и с параллельной конфигурацией спинов. В литературе есть единичные примеры, которые допускают возможность реализации триплетной сверхпроводимости (образования пар электронов с параллельной ориентацией спинов). Анатолий Волков и Константин Ефетов, работающие в Институте теоретической физики Рурского университета (г. Бохум, Германия) заметили, что при проникновении парной волновой функции из сверхпроводящего (С) в ферромагнитный (Ф) слой в соответствии с квантовой механикой в сверхпрово-

дущем конденсате неизбежно возникает триплетная компонента, которой ранее не придавали значения и опускали при дальнейших расчётах. Дело в том, что при проникновении из С-слоя в Ф, эта триплетная компонента так же, как и синглетная, имеет нулевой спин на ось квантования. Волков догадался, что для генерации дальнедействующей триплетной компоненты (ДТК) с ненулевым значением суммарного спина пары необходимо организовать или неоднородность в Ф-слое, или неколлинеарность намагниченностей двух прилегающих друг к другу ферромагнитных слоёв (рис. 1).

Как обнаружить эту компоненту в эксперименте? Пара со спином $S = 0$ (синглетная пара), попадая в Ф-слой, перестаёт быть связанной на расстоянии порядка нескольких атомных слоёв, вследствие сильного обменного поля в ферромагнетике, старающегося сориентировать спины электронов пары в одном направлении.

С другой стороны, триплетная пара ($S = 1$), попадая в ферромагнетик, чувствует себя весьма комфортно, поскольку спины электронов пары уже направлены вдоль обменного поля. Таким образом, триплетная пара может проникать в Ф-слой не хуже, чем в нормальный. Если в эксперименте между сверхпроводящими берегами структуры С/Ф/С в качестве ферромагнетика напылить узкий ферромагнитный провод, содержащий естественные неоднородности, то в случае синглетной сверхпроводимости сверхпроводящий ток в цепи очень быстро исчезнет при увеличении длины Ф-провода до нескольких атомных слоёв, а в случае возникновения ДТК сверхпроводящий ток в цепи будет сохраняться до толщин в несколько микрометров, как и в нормальном неферромагнитном металле. Именно эксперименты по дальнейшему проникновению сверхпроводящего порядка в Ф-слой явились первым экспериментальным свидетельством генерации ДТК в системах, содержащих Ф- и С-слои. Однако этот метод всё же является косвенным. Из этого следовал вывод о том, что необходимы прямые доказательства. В этом смысле экспериментальное подтверждение теории Фоминова и др. [Fominov Ya.V. и др. Письма в ЖЭТФ 91, 329 (2010)], касающиеся угловой зависимости температуры сверхпроводящего перехода T_c , могли бы оказаться весьма полезными. В соответствии с этой теорией генерация ДТК в сверхпроводящем конденсате в слоистой тонкоплёночной структуре Ф1/Ф2/С приводит к возникновению минимума в угловой зависимости T_c при неколлинеарной конфигурации намагниченностей слоёв Ф1 и Ф2.

В 2012 году нами было получено первое экспериментальное под-

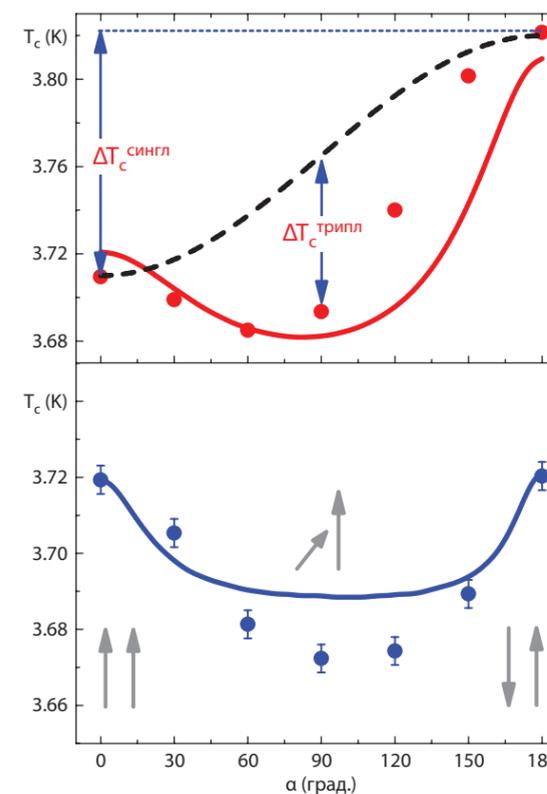


Рис. 2: Эффект спинового клапана для $\text{CoO}_x(3)/\text{Ru}(3)/\text{Cu}(4)/\text{Ru}(0.6)/\text{Cu}(2)/\text{Pb}(70)$ нм. Верхняя панель – угловая зависимость T_c , измеренная в поле $H_0 = 150$ Э (красные кружки), угловая зависимость величины синглетной компоненты $\Delta T_c^{\text{сингл}}$ (штриховая линия) и теоретической величины (чёрная сплошная линия). Нижняя панель – образец $\text{CoO}_x/\text{Ru}(3)/\text{Cu}(4)/\text{Ru}(1.7)/\text{Cu}(2)/\text{Pb}(70)$ нм с нулевой синглетной компонентой. Угловая зависимость T_c , вызванная ДТК, показана синими кружками. Сплошная линия – теоретическая кривая.

тверждение этого предсказания при изучении эффекта спинового клапана со структурой $\text{CoO}_x/\text{Fe1}/\text{Cu}/\text{Fe2}/\text{Pb}$ [1]. Дальнейшие исследования показали, что данная система нестабильна, и её сверхпроводящие свойства деградируют в течение нескольких дней, что затрудняет всестороннее изучение свойств образцов. Мы обнаружили, что введение тонкого (2 нм толщиной) слоя меди между слоями железа и свинца позволило стабилизировать свойства образцов, предотвращая уширение сверхпроводящего перехода и смещение T_c [2]. В дальнейшем для сдвига максимума эффекта спинового клапана $\Delta T_c = T_c^{\text{AP}} - T_c^{\text{P}}$ (где T_c^{P} – это температура сверхпроводящего перехода для параллельной ориентации намагниченностей слоёв Fe1 и Fe2, а T_c^{AP} – для их антипараллельной

ориентации) в сторону больших толщин Ф-слоёв нами в качестве ферромагнетика был использован пермаллой ($\text{Ru}=\text{Ni}_{0.81}\text{Fe}_{0.19}$). В структуре $\text{CoO}_x/\text{Ru1}/\text{Cu}/\text{Ru2}/\text{Cu}/\text{Pb}$ нами было изучено сверхпроводящее триплетное спаривание, индуцированное эффектом близости С/Ф. Для нахождения оптимальных условий приготовления образцов наряду с измерениями транспортных и магнитных свойств была использована просвечивающая электронная микроскопия. Оптимизация параметров этой структуры позволила продемонстрировать полное переключение между нормальным и сверхпроводящим состояниями путём изменения угла между намагниченностями от 180° (антипараллельная конфигурация) к 90° (ортогональная ориентация). Как видно из рис. 2 (верхняя панель), разница в T_c для этих двух конфигураций составляет 130 мК. Ширина сверхпроводящего перехода равна 50 мК. Это означает, что можно осуществить полное переключение между нормальным и С-состоянием. Для образца с такой толщиной пермаллоя наблюдался «чистый» триплетный вклад в эффект спинового

клапана, угловая зависимость которого представляет собой симметричную кривую с минимумом вблизи ортогональной конфигурации намагниченностей ферромагнитных слоёв Ru1 и Ru2 (рис. 2, нижняя панель).

1. Leksins P.V., Garif'yanov N.N., Garifullin I.A., Fominov Ya.V., Schumann J., Krupskaya Y., Kataev V., Schmidt O.G., Büchner B. Evidence for triplet superconductivity in a superconductor-ferromagnet spin valve. Phys. Rev. Lett. 109, 057005 (2012)
2. Leksins P.V., Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Garifullin I.A., Fominov Ya.V., Schumann J., Hess C., Kataev V., Büchner B. Peculiarities of performance of the spin valve for the superconducting current. Письма в ЖЭТФ 97, вып. 8, 478–482 (2013)

Дуализм d-электронов в пниктидах железа

В сверхпроводящих ферропниктидах в формировании и зонных, и локализованных состояний участвуют одни и те же электроны

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что сверхпроводящим пниктидам железа присуще состояние с волной спиновой плотности. Однако относительно механизма его возникновения до сих пор отсутствует единое мнение. Более того, не выяснена даже сама природа магнитных моментов, формирующих это состояние. На первом этапе исследований считалось, что магнетизм связан с зонными электронами и обусловлен «нестингом» сложной поверхности Ферми, характерной для пниктидов. При этом ниже температуры T_m формируется фаза с волной спиновой плотности, в доменных стенках которой происходит локальное подавление соответствующей ей энергетической щели [1].

Однако, в ряде экспериментов было зафиксировано наличие локальных моментов при температурах выше T_m . Это побудило нас исследовать возникновение магнитных моментов на узлах Fe с учётом их взаимодействия с зонными электронами в парамагнитной фазе ферропниктидов при различном соотношении между внутриузельным кулоновским отталкиванием и хундовском обменом.

Установлен двойственный характер d-электронов в сверхпроводящих пниктидах железа. На основании теоретических расчётов, выходящих за рамки борновского приближения, показано [2], что в условиях сильного хундовского обмена одни и те же электроны участвуют в формировании как зонных, так и локализованных состояний. Дело в том, что на очень коротких временах,

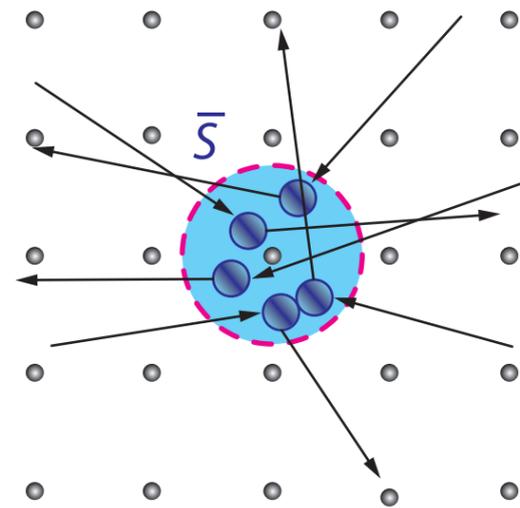


Рис. 1: Эффективный локальный момент S (распределённый в области, ограниченной красной штриховой линией), возникающий при хундовском обмене между электронами (голубые кружки) вблизи одного из узлов кристаллической решётки (чёрные точки).

в течении которых зонный электрон оказывается вблизи узла решётки за счёт хундовского взаимодействия может сформироваться большой локальный момент. Это приводит к заметной перенормировке затравочной величины локального момента, и измеряемая величина локального магнитного момента существенно зависит от характерного времени эксперимента.

В свою очередь, зонные электроны рассеиваются на перенормированных магнитных моментах S , которые в парамагнитной фазе остаются неупорядоченными. Этот механизм рассеяния отвечает за большую величину электросопротивления пниктидов при температурах их перехода в антиферромагнитную фазу.

Выполнена интерпретация ряда имеющихся экспериментальных данных по локальным магнитным моментам

и по аномально большой величине электросопротивления пниктидов вблизи температур их перехода в антиферромагнитную фазу [3]. Показано, что все они укладываются в предложенную нами теоретическую схему.

Установлено, что переход в состояние с волной спиновой плотности обусловлен косвенным взаимодействием перенормированных магнитных моментов за счёт обмена электронно-дырочными парами. При этом структурный вектор волны спиновой плотности в зоне Бриллюэна задаётся вектором, соединяющим минимум электронной зоны с максимумом дырочной зоны.

1. Gor'kov L.P., Teitel'baum G.B. Spatial inhomogeneities in iron pnictide superconductors: The formation of charge stripes. *Phys. Rev. B* **82**, 020510(R) (2010)
2. Gor'kov L.P., Teitel'baum G.B. Dual role of d-electrons in iron pnictides. *Phys. Rev. B* **87**, 024504 (2013)
3. Teitel'baum G.B. (2015) in press

Энергетический спектр сверхпроводящих купратов

Энергетический спектр купратов помимо дырок на Ферми арках при всех температурах включает и электронный карман в центре зоны Бриллюэна

Детали электронного спектра высокотемпературных сверхпроводников находящиеся в псевдощелевой фазе имеют критическое значение для понимания механизмов сверхпроводимости. Наибольшую загадку представляют когерентные возбуждения, которые по данным фотоэмиссионных экспериментов (ARPES) возникают лишь на Ферми арках. Это подтверждается характерными особенностями низкотемпературных квантовых осцилляций, которые свидетельствуют о наличии небольших электронных карманов на поверхности Ферми этих сильно коррелированных материалов. В настоящее время измерения ARPES удалось провести лишь для небольшой группы оксидных сверхпроводников, а квантовые осцилляции наблюдаемы только при низких температурах. Поэтому природа электронных карманов и сам факт их существования при других температурах является предметом интенсивных обсуждений. После экспериментов по рентгеновскому рассеянию, когда было обнаружено зарядовое упорядочение стало доминировать мнение о том, что появление электронного кармана связано с перестройкой поверхности Ферми при переходе в состояние с зарядовым упорядочением.

Анализ экспериментальных данных по сопротивлению и эффекту Холла показал, что 1) когерентные дырочные возбуждения на Ферми арках являются единственными носителями заряда лишь в случае слабо допированных купратов; 2) при высокой концентрации дырок $x > 0.08-0.10$ постоянным атрибутом

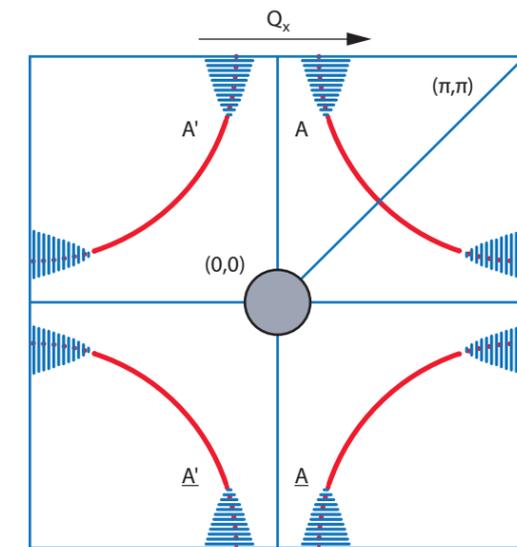


Рис. 1: Схематическое изображение поверхности Ферми слабо допированных купратов. Сплошные красные линии соответствуют Ферми аркам, центрированным недалеко от четырёх нодальных точек $(\pm\pi/2, \pm\pi/2)$ зоны Бриллюэна. Пунктиром указаны те участки Ферми поверхности, заселить которые дырками невозможно из-за наличия энергетической щели в заштрихованных участках зоны Бриллюэна. Q_x – структурный вектор волны зарядовой плотности. Небольшой электронный карман в центре зоны изображён в виде серого кружка.

поверхности Ферми при всех температурах является электронный карман. Это обстоятельство противоречит идее о реконструкции поверхности Ферми при зарядовом упорядочении. Действительно, отклонение числа холловских носителей в соединениях LSCO и YBCO от пропорциональности концентрации допантов может быть объяснено вкладом носителей из малого электронного кармана, увлекаемых дырками на Ферми арках; 3) с понижением температуры дырки сильно рассеиваются на флуктуациях, связанных с несоизмерными волнами зарядовой плотности, их подвижность падает и основная роль в транспортных свойствах переходит к носителям из электронного кармана.

Предложенная картина энергетического спектра купратов позволяет самосогласованным способом интерпретировать фазовую диаграмму и данные недавних транспортных, рентгеновских и ЯМР экспериментов. Среди них особое место занимает изменение знака холловской константы в сильных магнитных полях при понижении температуры.

1. Gor'kov L.P., Teitel'baum G.B. Two regimes in conductivity and the Hall coefficient of underdoped cuprates in strong magnetic fields. *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 042202 (2014)
2. Gor'kov L.P., Teitel'baum G.B. Two-component energy spectrum of cuprates in the pseudogap phase and its evolution with temperature and at charge ordering. *Sci. Rep.* **5**, 8524 (2015)

Оптоэлектронные материалы с управляемой яркостью люминесценции

Управление структурой прозрачных плёнок на основе комплексов лантаноидов и новые полифункциональные люминесцентные материалы

Разработана и запатентована (Патент РФ на изобретение № 2499022) уникальная методика синтеза полифункциональных бета-дикетонатных комплексов лантаноидов, молекулярная структура которых содержит длинные углеводородные цепочки и гибкие циклогексановые кольца. Благодаря низкой температуре плавления, синтезированные соединения позволяют создавать прозрачные застеклованные плёнки высокого оптического качества (рис. 1).

Управление структурой прозрачных стеклообразных плёнок

Разработаны физико-химические принципы управления структурой застеклованных плёнок и уникальный метод манипулирования полосой поглощения и люминесцентными свойствами образцов путём воздействия на них интенсивного лазерного УФ-излучения и определённого режима термической обработки (рис. 2). Установлена взаимосвязь между условиями приготовления и технологией закрепления плёнок (плёнки, закреплённые на поверхностях прозрачных кварцевых подложек; плёнки, закреплённые между кварцевыми подложками и т.д.) и организацией разных типов взаимодействий между соседними комплексами в среде образца. Методика открывает широкие возможности для практического

применения новых люминесцентных материалов. Например, настроенная определённым образом структура плёнок позволяет получать образцы,

эффективно поглощающие свет в спектральном диапазоне 250–420 нм и обладающие в отличие от известных аналогичных комплексов

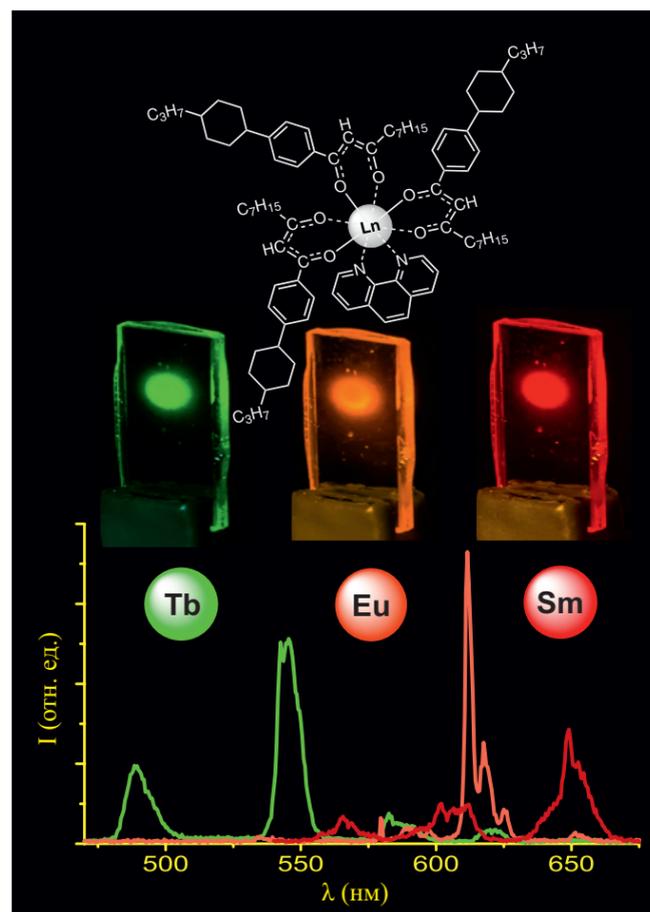


Рис. 1: Уникальная молекулярная структура и эмиссионные свойства оптически прозрачных застеклованных плёнок бета-дикетонатных комплексов лантаноидов.

лантаноидов высокой устойчивостью к деструктивному воздействию ультрафиолетового света. Это снимает необходимость использовать сложную технологию внедрения комплексов в фотостабилизирующие полимерные матрицы и проводить научный поиск подходящего хромофора для длины волны 390–405 нм, поскольку для возбуждения люминесценции новых плёнок подходят не только источники УФ-света (предполагающие наличие дорогих кварцевых оптических элементов), но и дешёвые светодиоды.

Люминесцентные устройства

Развиты новые химические и физические методы, открывающие широкие возможности для создания целого ряда новых уникальных люминесцентных устройств (в том числе с управляемыми люминесцентными свойствами), актуальных в разных областях жизнедеятельности человека.

Экспериментально опробовано применение застеклованных плёнок в качестве люминесцентных термосенсоров (рис. 3), востребованных в различных сферах науки и техники. Например, в областях гидродинамики или авиационной техники важно контролировать распределение температурного рельефа по поверхности различных объектов.

Показана пригодность застеклованных плёнок для создания принципиально новых миниатюрных люминесцентных сенсоров кислорода. Данные сенсоры необходимы для определения концентрации кислорода в различных областях химической и пищевой промышленности, медицине, аналитической химии, мониторинге окружающей среды, молекулярной биотехнологии, мониторинге промышленного производства и др.

Осуществлена многократная запись, считывание и стирание оптической информации на новых плёнках. Данные свойства наряду со способностью плёнок эффективно поглощать свет в области 270–400 нм, открывают возможности для создания принципиально новых многоцветных люминесцентных сенсоров селективного детектирования ультрафиолетового излучения с возможностью

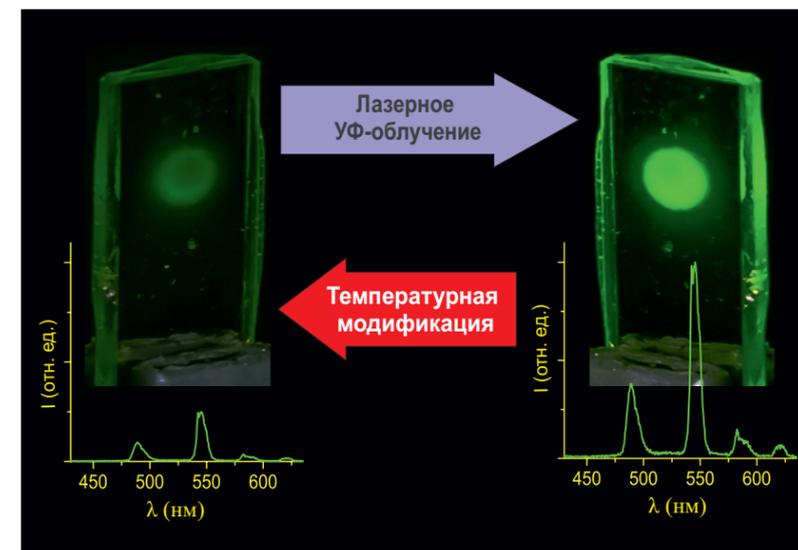


Рис. 2: Управление фотофизическими свойствами.

«помнить» измеренное значение на протяжении нескольких месяцев. Другое актуальное применение новых плёнок – многократные циклы записи/



Рис. 3: Люминесцентная визуализация распределения температуры.

светотрансформирующих материалов, преобразующих ультрафиолетовую составляющую солнечной радиации в видимое излучение. Такие материалы можно использовать для покрытия парников и теплиц с целью трансформации вредного для растений ультрафиолетового излучения в полезное красное излучение. Красный свет, наиболее эффективно поглощаемый хлорофиллом зелёного листа (длина волны 600–630 нм), способствует ускорению роста растений, повышению урожайности и увеличению содержания витаминов. Для этого наиболее подходят плёнки комплексов европия, излучающих монохроматический свет в области 612 нм.

1. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Safiullin G.M., Lobkov V.S., Salikhov K.M., Knyazev A.A., Galyametdinov Yu.G. Laser control and temperature switching of luminescence intensity in photostable transparent film based on terbium(III) β-diketonate complex. *J. Opt. Mater.* **37**, 593–597 (2014)
2. Knyazev A.A., Krupin A.S., Molostova E.Yu., Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Influence of structural anisotropy on mesogeneity of Eu(III) adducts and optical properties of vitrified films formed on their base. *Inorg. Chem.* **54** (18), 8987–8993 (2015)

стирания оптической информации высокой плотности (оптические диски, оптические решётки).

Экспериментально продемонстрирована возможность применения новых плёнок в качестве эффективных

Поиск материалов с управляемыми свойствами

Фотопереклюаемый магнетизм спин-переменных (спин-кроссовер) металлокомплексов

Миниатюризация, быстродействие и многофункциональность – основные требования к современным носителям информации. Комплексы переходных металлов со спин-переменными свойствами, квантовые состояния которых контролируются и переключаются фотооблучением, являются, в принципе, идеальными объектами для указанных целей. Создание молекулярных спин-переменных ($S = 1/2 \leftrightarrow 5/2$) соединений Fe(III), и реализация фото- и термопереклюения их состояний в состоянии с измененным спином является основной целью наших исследований. Особую ценность представляют многофункциональные материалы, сочетающие спин-кроссовер и жидкокристаллические свойства. Придание спин-переменным комплек-

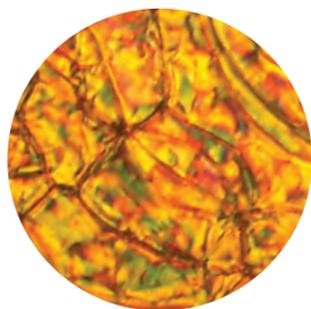


Рис. 1: Жидкокристаллический комплекс в поляризационном микроскопе.

сам жидкокристаллических свойств позволяет регулировать упаковку молекул как в кристаллическом, так и в жидкокристаллическом состояниях вещества, и организовывать квазиоднородные (цепочечные, колончатые)

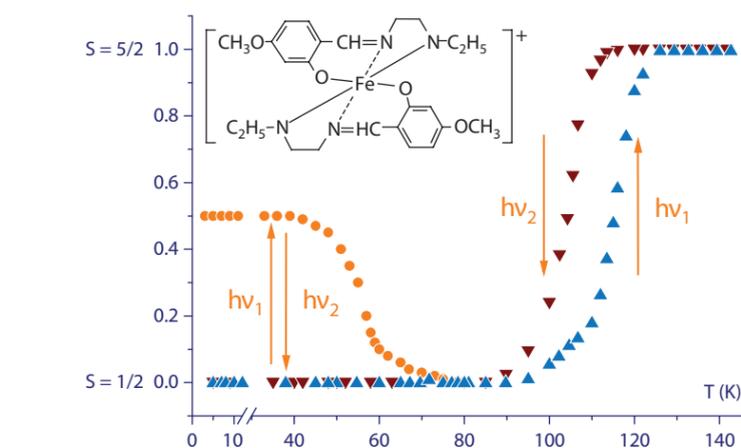


Рис. 2: Температурная зависимость (\blacktriangle) относительного содержания высокоспиновой фракции спин-переменных комплексов Fe(III) по данным ЭПР и прогнозируемые (\bullet) результаты фотооблучения.

и двумерные (плоскостные) системы. Первое в мире соединение, сочетающее эти свойства, создано и исследовано нашей группой.

В последние годы нами синтезировано более 30 новых обладающих комплексов Fe(III) на основе четырёх (N_2O_2) и пяти (N_3O_2) дентатных оснований Шиффа донорного типа, а также их жидкокристаллических аналогов (включая димеры) (рис. 1).

Определены методом стационарного ЭПР основные электронные состояния ряда соединений и термодинамические параметры, характеризующие температурный переход от низкоспинового к высокоспиновому состоянию (рис. 2). Продемонстрировано сильное влияние протоионов как на спин-кроссовер, так и на жидкокристаллические свойства созданных соединений.

Обнаружено одинаковое, независимое от температуры измерения, уменьшение интенсивностей спектров ЭПР при импульсном лазерном облучении

($\lambda = 532$ нм) порошковых комплексов железа с пятидентатными основаниями Шиффа. Методом времяразрешённой спектроскопии ЭПР показано, что ответственны за наблюдаемый эффект быстро затухающие динамические процессы (возникновение эмиссионных спектров от основных состояний и спектров поглощения от возбуждённых состояний), связанные с поглощением веществом энергии световой волны.

Для впервые синтезированных комплексов железа с тридентатными (N_2O) лигандами показано, что относительное содержание высокоспиновых и низкоспиновых центров в образцах зависит от скорости реакции комплексообразования и наличия кристаллизационной воды.

1. Ivanova T.A., et al. Spin crossover $[Fe(qsal)_2]X$ ($X = Cl, SCN, CF_3SO_3$) complexes: EPR and DFT study. *Appl. Magn. Reson.* **40**, 1–10 (2011)
2. Ovchinnikov I.V., et al. Thermo- and photoinduced properties of the Fe(III) complexes with the pentadentate ligand according to the EPR data. *Russ. J. Coord. Chem.* **39**, 598–602 (2013)

Синтез наноструктурированных магнитных плёнок

Ионно-лучевая технология получения новых материалов с заданными функциональными свойствами

Разработаны основные принципы технологии, базирующейся на методе ионно-лучевого синтеза (ИЛС), для получения тонких наноструктурированных плёнок (магнитных, сверхпроводящих и др.) в неметаллах (полупроводниках, диэлектриках, полимерах).

Особый интерес для современной наноэлектроники, и особенно для спинтроники, вызывает получение наноструктурированных магнитных плёнок. Методом ИЛС в постоянном магнитном поле были получены тонкие магнитноанизотропные нанокристаллические слои ферромагнитного силицида железа Fe_3Si внутри кремниевого монокристалла. На рис. 1 показана пластина монокристаллического кремния с ~2 тыс. микрочипами, включающими магнитные наноструктурированные элементы, сформированные методом ИЛС.

Полученные ионносинтезированные слои могут быть использованы в разных областях науки и техники: в микро- и наноэлектронике для магнитной и магнитооптической записи и хранения информации, для формирования полупроводниковых материалов с регулируемой шириной запрещённой зоны, для создания контактов и проводящих дорожек, для получения антиотражающих покрытий в оптике и др. Например, силициды, относящиеся к сплавам Гейслера, в частности Fe_3Si , применяются для создания спиновых транзисторов и спиновых клапанов. При этом область применимости данных структур значительно увеличивается

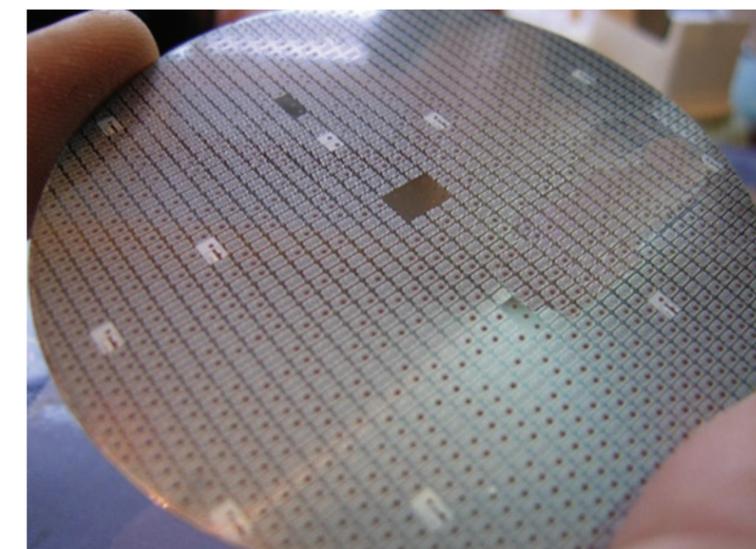


Рис. 1: Пластина Si (D = 76 мм), содержащая ~2000 микрочипов с магнитными наноструктурированными элементами, сформированными методом ИЛС.

при наличии у ферромагнитных силицидов магнитной анизотропии, что легко реализуется методом ИЛС во внешнем магнитном поле.

Для исследования магнитных свойств и природы возникновения магнитной анизотропии в синтезированных плёнках был сконструирован и создан специальный магнитополяриметрический комплекс. Принцип работы прибора основан на измерении величины магнитооптического эффекта Керра. Применение управляемой компьютером системы сканирования позволяет получать топограммы азимутальных зависимостей остаточной намагниченности, что даёт информацию об изменении магнитных свойств с высоким разрешением по поверхности синтезированных плёнок

и об её однородности. Использование длиннофокусных линз повышает разрешение сканирования.

Полученные результаты показали перспективность предложенной технологии ионно-лучевого синтеза новых материалов с заданными функциональными свойствами для создания приборов в области современной наноэлектроники.

1. Gumarov G.G., Petukhov V.Yu., Gumarov A.I., Khalikov R.A., Kononov D.A., Khaibullin R.I., Valeev V.F. MOKE investigation of silicide films ion-beam synthesized in single crystal silicon. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **272**, 108–111 (2012)
2. Коновалов Д.А., Гумаров Г.Г., Петухов В.Ю., Нурдин В.И. Автоматизированный комплекс для исследования магнитных характеристик ферромагнитных материалов. *Изв. вузов. Проблемы энергетики.* №5-6, 122–129 (2010)

Импульсные лазерные обработки тонкоплёночных структур

Создание сильно-легированных и напряжённых слоёв германия для микро- и оптоэлектроники

Формирование напряжённых германиевых (Ge) и германий-кремниевых (GeSi) слоёв приводит к значительному повышению подвижности носителей тока в каналах транзисторов. Создание таких слоёв корпорацией IBM позволило в 2015 году повысить быстродействие транзисторов и плотность размещения, достигнув технологической нормы до 7 нм. Дальнейшим стратегическим направлением микроэлектроники является переход от металлических к оптоволоконным внутрисхемным и межсхемным соединениям. Эти функции может выполнять диоксид кремния (SiO₂), а излучателем на коммуникационной длине волны 1.5 мкм может быть напряжённый сильно-легированный p⁺-Ge.

В отделе радиационных воздействий на материалы разработан метод создания сильно-легированного и напряжённого p⁺-Ge, включающий вакуумное осаждение плёнки германия с последующей обработкой мощными импульсами излучения рубинового лазера ($\lambda = 0.69$ мкм, $\tau = 70$ нс) [1].

Осаждение плёнок Ge на полупроводниковые и изолирующие подложки кремния (Si) и кварца (SiO₂) проводилось методом ионно-лучевого распыления составной Ge-Sb мишени. Концентрация сурьмы в осаждённых плёнках германия составляла до 1 ат.%. Плёнки германия после осаждения были аморфны, слои сопротивления плёнок толщиной ~200 нм до лазерного воздействия ($W = 0$) было высоким $\rho_s = 10^5$ Ом/кв. (рис. 1). После

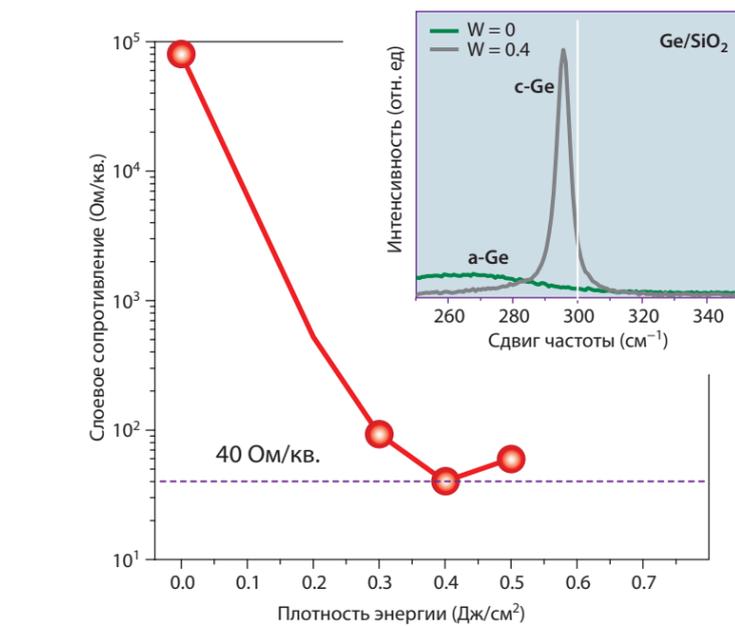


Рис. 1: Зависимость слоевого сопротивления плёнок германия на кварце (SiO₂) от плотности энергии лазерного импульса. На вставке приведён спектр рамановского рассеяния света для аморфного германия до ($W = 0$) и после ($W = 0.4$ Дж/см²) лазерного воздействия.

импульсного лазерного воздействия в режиме полного плавления плёнки ($W = 0.4$ Дж/см²) слои сопротивление падает на четыре порядка и достигает 40 Ом/кв. Концентрация носителей тока (электронов проводимости) в полученных плёнках p⁺-Ge достигает значения $5 \cdot 10^{20}$ см⁻³, что в ~50 раз превышает равновесный предел растворимости сурьмы в германии ($\sim 10^{19}$ см⁻³), а также значения, получаемые традиционным термическим отжигом.

Полученные поликристаллические плёнки имели растягивающие

деформации, достигающие 0.8–1.0%, что определялось по спектрам рамановского рассеяния света (вставка на рис. 1). Об этом свидетельствует изменение частоты максимума спектра полученной плёнки относительно значения 300 см⁻¹, характерного для ненапряжённого Ge.

1. Новиков Г.А., Баталов Р.И., Баязитов Р.М. и др. Импульсная модификация плёнок германия на подложках кремния, сапфира и кварца: структура и оптические свойства. Физ. и техн. полупроводн. 49, 746–752 (2015)

Магнитные наноконтакты и нанопроволоки

Механизмы проводимости и фазовые переходы в магнитных наноструктурах при протекании в них тока высокой плотности

Проблеме протекания тока высокой плотности в магнитных наноструктурах уделяется большое внимание в связи с развитием спиновой электроники (спинтроники). При размере нанобъектов меньше длины свободного пробега электрона происходит передача спинового момента от электронов проводимости атомам решётки. При диффузной проводимости возможен нагрев ферромагнетика выше температуры Кюри, что также приводит к перестройке структуры намагниченности в нанобъектах.

В наших исследованиях с использованием усовершенствованного электрохимического метода формирования контактов атомарных размеров были получены наноконтакты никеля с баллистическим типом проводимости и гигантским магнитосопротивлением. Поперечные размеры наноконтакта не превышали 1 нм (рис. 1а). В них было зарегистрировано квантование проводимости. При изучении перехода от баллистического режима транспорта электронов к диффузному определена важная характеристика – значение произведения удельного сопротивления на длину свободного пробега электронов. Впервые в таких наноконтактах был обнаружен фазовый переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние, вызванный протекающим через них током высокой плотности [1].

Методом сканирующей зондовой литографии на подложках из диоксида кремния в сверхвысоком вакууме получены ферромагнитные нанопроволоки заданных размеров и формы

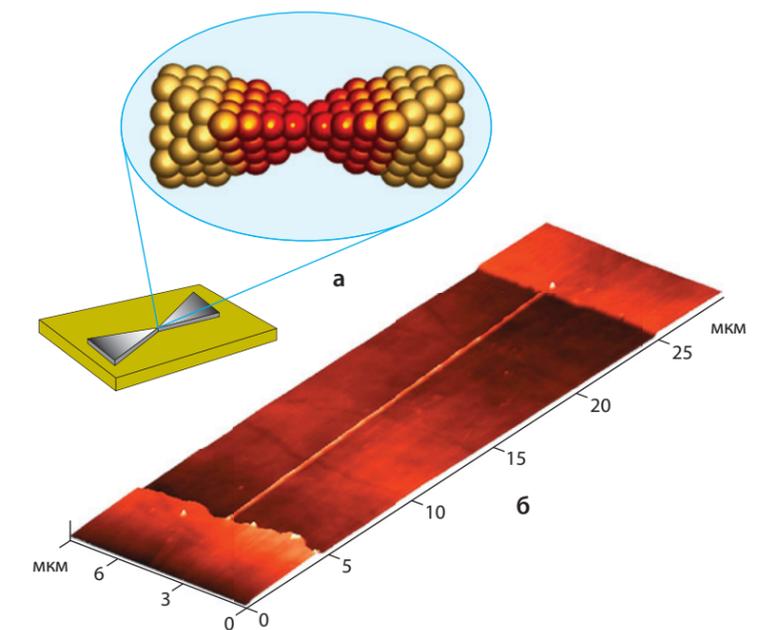


Рис. 1: Схема наноконтакта, полученного электрохимическим методом (а); нанопроволока никеля сечением 10x100 нм², сформированная между двумя контактными площадками методом сканирующей зондовой литографии (б).

из никеля, пермаллоя или железа (рис. 1б). Морфология и структура намагниченности сформированных наноструктур исследовалась методами атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии [2].

Предложен новый метод определения температуры Кюри ферромагнетика, основанный на регистрации магнитного фазового перехода, индуцированного в нанопроволоке током высокой плотности [2]. Установлено, что перемещение доменных стенок в нанопроволоке под действием тока высокой плотности существенно

возрастает при приближении температуры образца к температуре Кюри.

1. Gatiyatov R.G., Lisin V.N., Bukharaev A.A. Current-induced phase transition in ballistic Ni nanocontacts. Appl. Phys. Lett. 96, 093108-3 (2010)
2. Нургазизов Н.И., Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Лисин В.Н., Чулкинов А.П. Определение температуры Кюри отдельной Ni нанопроволоки на основе анализа вольтамперных характеристик. Письма в ЖЭТФ 97, вып. 3, 161–164 (2013)

Наночастицы для электрокатализа

Атомно-силовая микроскопия наночастиц, обладающих электрокаталитическими свойствами

В последние годы структуры на основе наночастиц привлекают очень большое внимание как объекты фундаментальных и прикладных исследований. Это обусловлено проявлением целого ряда эффектов при уменьшении размеров частиц до нанометрового масштаба. В частности, с уменьшением размера частиц возможно существенное увеличение их каталитической активности. Особое место занимает разработка новых эффективных гетерогенных нанокатализаторов для тонкого химического синтеза, для использования в топливных элементах, различных сенсорных и биосенсорных устройствах.

Известно, что гетерогенные каталитические реакции протекают на поверхности катализатора, и каталитическая активность материала зависит от состояния его поверхности. Поэтому активность катализатора принято относить к единице поверхности. Эта величина, называемая удельной каталитической активностью, является принципиальной характеристикой катализатора. Она определяется химическим составом, размером наночастиц, а также морфологией поверхности катализатора.

В наших исследованиях методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и потенциометрии изучено влияние геометрических параметров наночастиц никеля, сформированных на проводящей подложке, на их электрокаталитические свойства при окислении этанола, а также проведена оценка каталитической активности единицы площади на-

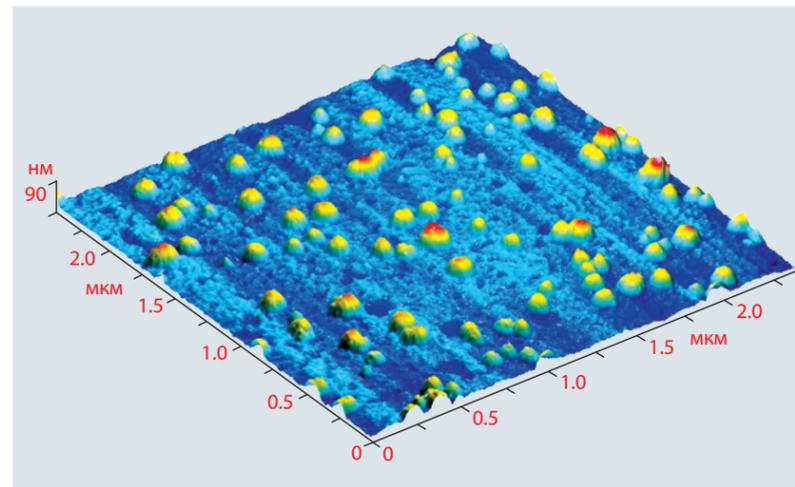


Рис. 1: АСМ изображение наночастиц никеля, электроосаждённых на поверхность высокоориентированного пиролитического графита.

нокатализатора в зависимости от условий его приготовления и размеров. Наночастицы никеля были получены электрохимическим осаждением на поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) и в трековых порах диоксида кремния на проводящем кремнии. Установлено, что максимальный удельный каталитический эффект (нормированный на 1 мм² площади частиц) электроокисления этанола наблюдается на наночастицах никеля, сформированных на ВОПГ, размером ~100 нм и с плотностью распределения 900–1000 частиц/25 мкм², обладающие узкой гистограммой распределения и большой долей малых частиц (с размерами менее 100 нм) [1]. Использование трековых пор в непроводящем слое материала позволяет формировать с помощью электрохимического осаждения изо-

лированные наночастицы катализатора. С помощью АСМ было установлено, что при небольшом времени осаждения наночастицы никеля имеют практически одинаковый размер, соответствующий диаметру пор в диоксиде кремния. При получении пор в диоксиде кремния изначальной толщиной в 100 нм удаётся добиться электроосаждения изолированных наночастиц никеля, для которых возможно оценить электрокаталитическую активность единицы площади поверхности наночастиц [2].

1. Зиганшина С.А., Бизяев Д.А., Лебедев Д.В., Чулпанов А.П., Бухараев А.А. Атомно-силовая микроскопия наночастиц никеля, обладающих электрокаталитическими свойствами. Журнал прикладной химии 83, вып. 10, 1616–1622 (2010)
2. Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Зиганшина С.А., Нургазизов Н.И., Ханипов Т.Ф., Чулпанов А.П. Создание литографических масок с помощью сканирующего зондового микроскопа. Микроэлектроника №6, 437–447 (2015)

Новые наноматериалы с полифункциональными свойствами

Свето- и термоуправляемые магнитные дендримеры

Дендримеры (от греческого dendron – дерево) – это сверхразветвлённые макромоллекулы с центрально-симметричной структурой. Пространственная архитектура дендримера состоит из трёх основных элементов: ядра (I), боковых дендронов (или ветвей) и концевых (терминальных) групп (z) (рис. 1). В зависимости от степени разветвлённости дендронов говорят о дендримерах первой, второй и т.д. поколений (G) (рис. 1б). Главное отличие дендримеров от остальных объектов нанодиапазона заключается в возможности контролировать их размеры и архитектуру в наноразмерной шкале. Высокая степень функциональности дендримеров позволяет конструировать на их основе новые материалы. Дендримеры способны самоорганизовываться в надмолекулярные ансамбли и выступать в качестве нанореакторов для создания наночастиц (НЧ). Магнитные НЧ в дендримерах нашли широкое применение в медицине (контрастные вещества в магнитно-резонансной томографии), катализе, в качестве молекулярных сенсоров, в системах записи и хранения информации. Наличие пор в дендримерной макромоллекуле позволяет инкапсулировать в их структуру «гостевые» молекулы. Инкапсулирование ионов металла обеспечивает дендримеры новыми функциональными свойствами, нашедшими применение в области спинтроники, наноразмерных сенсоров и переключателей в молекулярной электронике.

Наши исследования посвящены направленному поиску, созданию

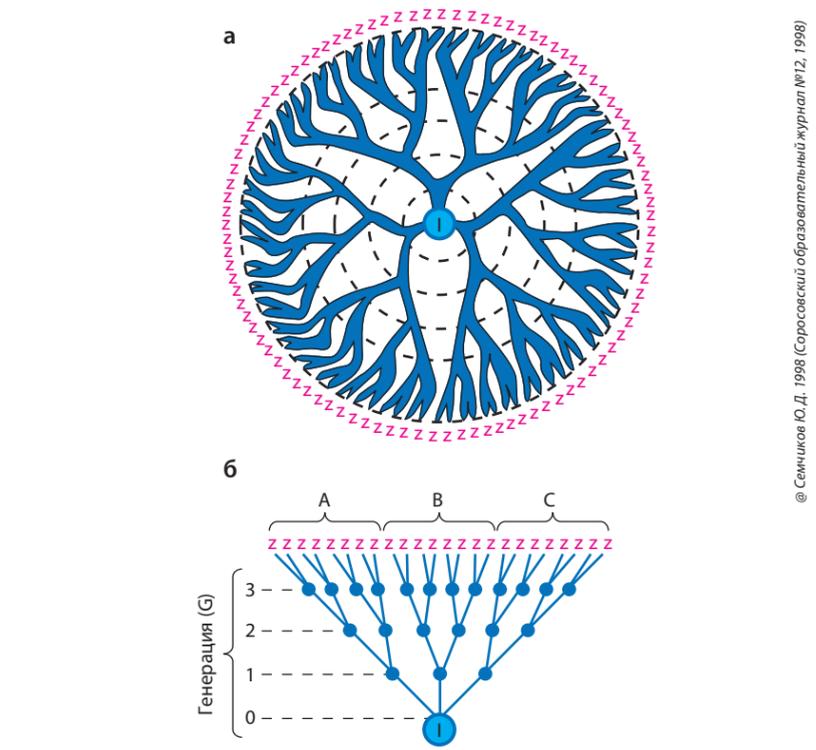


Рис. 1: Схематическая модель дендримера: макромоллекула (а) и основные элементы дендримера: I – ядро, G – поколения ветвлений, Z – терминальные функциональные группы (б).

и изучению новых магнитных железосодержащих дендримеров, сочетающих различные комбинации физических свойств, которыми можно управлять за счёт внешних воздействий. Мы получили и исследовали свойства двух различных типов магнитных дендримеров. В первом типе металлодендримеров, магнитные/полупроводниковые НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ инкапсулировались в поры поли(пропилен иминового) дендримера

второй генерации (рис. 2а). Созданный наноккомпозит проявлял жидкокристаллические свойства с формированием колончатой гексагональной фазы (рис. 2б). ЭПР исследование такого материала зарегистрировало наличие термоиндуцированного перехода НЧ из суперпарамагнитного в ферромагнитное состояние и показало, что НЧ имеют одноосную магнитную анизотропию, завышенное значение константы анизотропии в

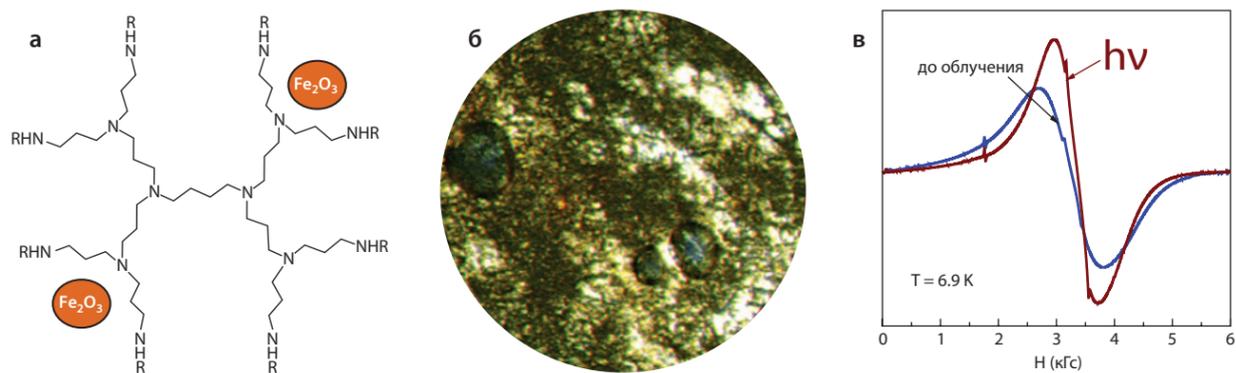


Рис. 2: Модель локализации наночастиц Fe₂O₃ в структуре дендримера (а), текстура дендримерного нанокомпозита в цикле нагрева, T = 99.5 °С (б) и изменение сигнала ЭПР НЧ Fe₂O₃ в дендримере при импульсном лазерном облучении (в).

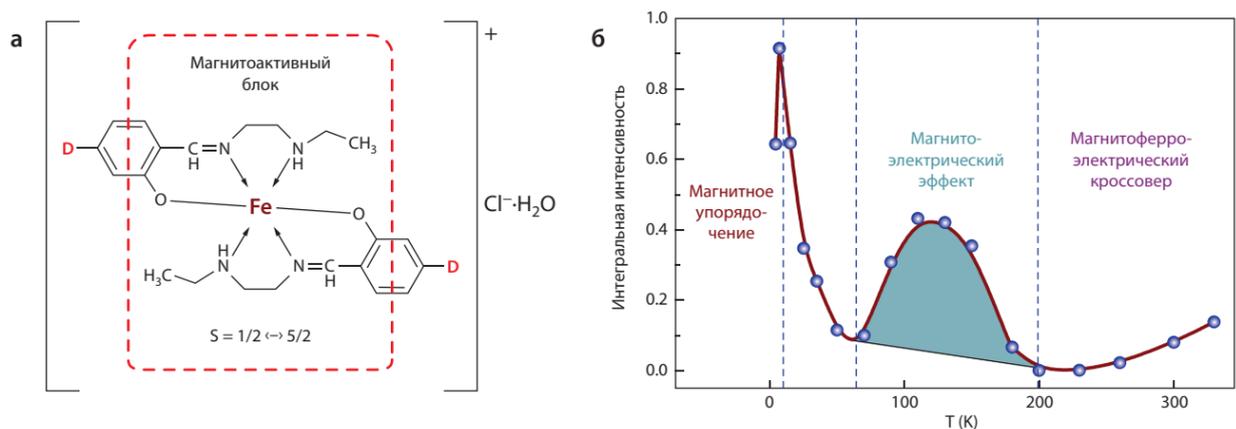


Рис. 3: Схематическая модель магнитного блока с дендронами (D) второй генерации (а) и температурная зависимость интегральной интенсивности линий спектра ЭПР этого магнитного дендримера (б).

отличие от объёмного материала и структуру типа «ядро/оболочка». В таком металлодендримере зарегистрирован квантово-размерный эффект – увеличение ширины запрещённой зоны полупроводника до 4.5 эВ с уменьшением диаметра НЧ до 2.5 нм. Облучение лазером (длиной волны 266 нм) данного нанокомпозита позволило обнаружить методом ЭПР изменение суперпарамагнитных свойств НЧ, обусловленное генерацией электронов проводимости при облучении (рис. 2в).

Во втором типе металлодендримеров, магнитоактивный блок – комплекс железа(III) с основанием Шиффа, обладающий лабильными, спин переменными ($S = 1/2 \leftrightarrow 5/2$) свойствами – интегрировался в ядро дендримера второй генерации. В таком магнитном дендримере удалось

обнаружить новое физическое явление – «магнито-ферроэлектрический кроссовер», заключающееся в синхронном изменении спинового состояния и электрической поляризации центров железа(III) в процессе термоиндуцированного спинового перехода. Другой яркой особенностью данного железосодержащего дендримера является его полифункциональность: сосуществование в одном и том же материале магнитного упорядочения (4.2–50 К), магнитоэлектрического эффекта (50–200 К) и магнито-ферроэлектрического кроссовера (200–330 К) (рис. 3б).

В дендримерном комплексе железа(III) с другим типом дендронов, демонстрирующем антиферромагнитное упорядочение (<10 К), частичный спин-кроссовер переход (>160 К) и мезоморфизм (>317 К), обнаружено

существование в парамагнитной фазе динамических спиновых кластеров (нано-областей с антиферромагнитно коррелированными спинами), магнитное поведение которых подобно суперпарамагнитным частицам.

1. Domracheva N.E., Pyataev A.V., Manapov R.A., Gruzdev M.S. Magnetic resonance and Mössbauer studies of superparamagnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles encapsulated into liquid-crystalline poly(propylene imine) dendrimers. *Chem. Phys. Chem.* 12, 3009–3019 (2011)
2. Domracheva N.E., Vorobeva V.E., Gruzdev M.S., Pyataev A.V. Blue shift in optical absorption, magnetism and light-induced superparamagnetism in γ -Fe₂O₃ nanoparticles formed in dendrimer. *J. Nanopart. Res.* 17, 1–8 (2015)
3. Domracheva N.E., Pyataev A.V., Vorobeva V.E., Zueva E.M. Detailed EPR study of spin crossover dendrimeric iron(III) complex. *J. Phys. Chem. B* 117, 7833–7842 (2013)
4. Domracheva N., Vorobeva V., Pyataev A., Tamura R., Suzuki K., Gruzdev M., Chervonova U., Kolker A. Magnetic properties of novel dendrimeric spin crossover iron(III) complex. *Inorg. Chem. Acta.* 439, 186–195 (2016)

Многофункциональные наноструктурные наполнители для полимеров

Технология получения модифицированных углеродных нанотрубок и композиционных материалов на их основе

Разработаны физико-химические основы технологии получения функционализированных углеродных нанотрубок (УНТ) и полимерных композиционных материалов на их основе.

Наблюдается мировой тренд на изготовление новых полимерных композиционных материалов (ПКМ), обладающих улучшенными эксплуатационными характеристиками (прочность, электропроводность, экранирующие свойства и т.д.). Одним из перспективных направлений в области создания новых функциональных материалов является использование углеродных нанотрубок для осуществления направленного структурообразования полимерных композитов. Их можно использовать не только как центры кристаллизации, но и как объекты, изменяющие физико-химические свойства композитов. Следует отметить, что введение даже небольших добавок УНТ (<0.5 вес.%) позволяет увеличить модуль упругости и разрывную прочность полимера в несколько раз. Кроме того, за счёт введения таких добавок значительно увеличивается теплопроводность, электропроводность и термоокислительная стабильность материала. Всё это позволяет создавать полимерные композиционные материалы, обладающие комплексом специальных свойств, в том числе электропроводящими, антистатическими, экранирующими и т.д.

Как известно, при создании композиционных материалов, содержащих углеродные нанотрубки, возникает проблема равномерного распределения УНТ. Решение данной проблемы достигается

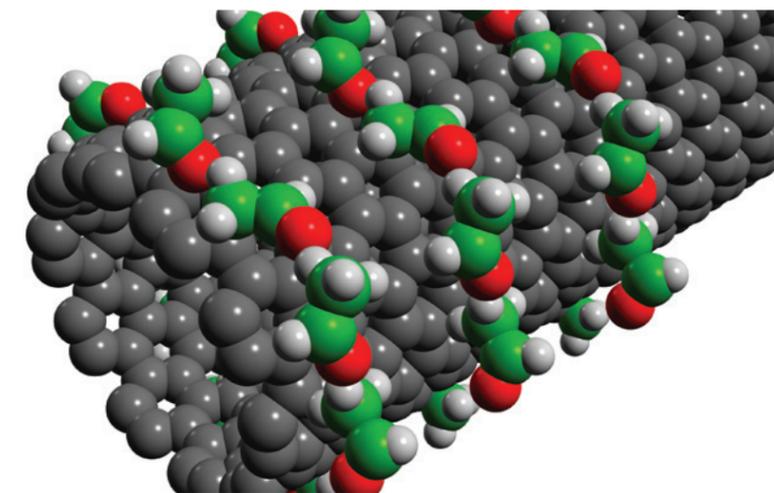


Рис. 1: Модифицированные углеродные нанотрубки.

применением поверхностно-активных веществ, химической прививкой тех или иных функциональных групп к поверхности углеродных нанотрубок.

Нами была разработана технология модифицирования углеродных нанотрубок, а также технология их введения в состав полимерного материала. Данная технология позволяет добиться равномерного распределения УНТ в объёме материала. Разработанная технология обеспечивает значительное повышение прочности материала (более чем на 20%), позволяет изготавливать электропроводящие полимеры, а также тонкие и лёгкие материалы с высокой степенью экранирования при малом расходе добавки.

Разработанные легирующие добавки на основе модифицированных углеродных нанотрубок могут быть

использованы для комплексного повышения эксплуатационных характеристик материалов и снижения их себестоимости. Например, они могут быть применены при разработке и создании ПКМ не только с улучшенными прочностными характеристиками, но и электропроводящими полимерных композиционных материалов, а также ПКМ, обладающих экранирующими свойствами по отношению к электромагнитному излучению.

1. Khantimerov S.M., Suleimanov N.M. Dopants based on carbon nanotubes with controllable electrophysical properties. I Международная научно-практическая конференция «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение». Тамбов, Россия, 2015, С173–174.
2. Maa P.-Ch., Siddiqui N.A., Marom G., Kim J.-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites. *Composites: Part A* 41, 1345–1367 (2010)

Живая материя синтезирует магнитные кристаллы

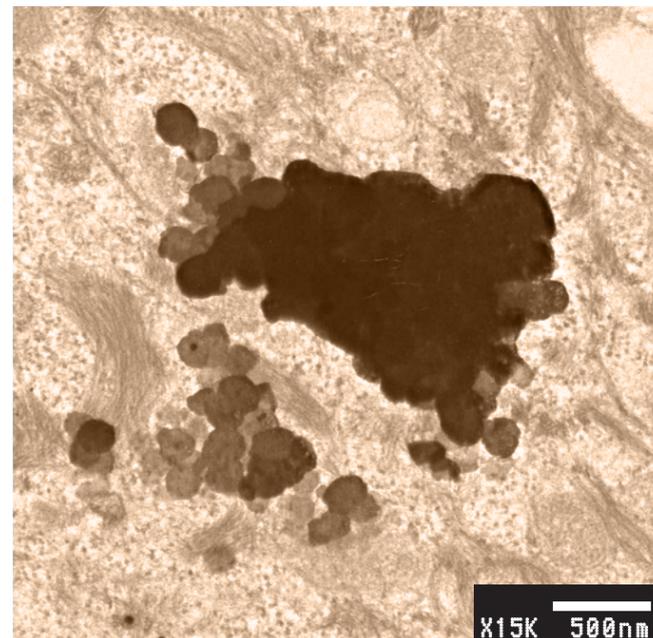
Происхождение и характеристики сигналов электронного магнитного резонанса в живых системах

Магнетит – один из древнейших магнитных материалов на Земле, известный человечеству еще с античных времён. Греческий философ Платон более двух тысяч лет назад в одном из своих произведений упоминал о чудесном магнитном камне, который не только сам притягивает железные предметы, но и одаряет своей силой (то есть намагничивает) эти предметы.

Уже с конца 80-х годов известно, что живые организмы также могут синтезировать магнитные кристаллы. Они формируются в виде частиц размером до 150 нм, и могут собираться в большие кластеры до сотен частиц.

В любых живых системах от бактерий до человека могут образовываться кристаллы оксидов железа, самыми распространенными из которых являются ферригидриты $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в ядре белка ферритина и магнетиты Fe_3O_4 . Эти кристаллы играют важную роль в функционировании живых систем: они обеспечивают организму запас железа и защищают клетки от губительных радикалов, а увеличение их количества может наблюдаться при различных патологиях, таких как патологии мозга, опухолевые процессы, и др. Образование таких частиц приводит к появлению магнитных свойств в биологических тканях.

Эти магнитные свойства можно обнаружить с помощью метода электронного магнитного резонанса (ЭМР). В Казанском физико-техническом институте ведутся исследования по обнаружению таких сигналов и определению их характеристик. Эти характеристики являются своеобраз-



Изображение получено В. В. Сальниковым (КИББ КазНЦ РАН)

Рис. 1: Кристаллические образования в ткани опухоли.

ной визитной карточкой кристаллов биогенного происхождения, которые отличают их от любых других сигналов ЭПР в биологических тканях.

В результате исследования патологических тканей человека (опухоль), крыс (модель гипогравитации, модель травмы спинного мозга) и нервных тканей улиток определены характеристики этих сигналов. Наиболее важными из них являются: (1) характерное немонокотное температурное поведение резонансного поля, ширины линии и интенсивности и (2) зависимость резонансного поля от ориентации. Все эти характеристики соответствуют магнетиту.

Обычно данные сигналы не наблюдаются в тканях в физиологических

условиях (кроме тканей мозга и печени) и, как правило, сопровождают патологии. Наличие таких сигналов свидетельствует об интенсивных процессах биоминерализации и об аномальном накоплении железа в изучаемой ткани.

ЭПР исследование кристаллических форм железа в крови и тканях является перспективной методикой для медико-биологических исследований процессов, связанных с патологическим накоплением железа.

1. Yurtaeva S.V., et al. Magnetic resonance of ferritin in tumor tissue. *Appl. Magn. Reson.* **42**, N3, 299–311 (2012)
2. Yurtaeva S.V., et al. (2016) в печати.

Медицинские магнитно-резонансные томографы

Разработка, изготовление, диагностические возможности

Разработан магнитно-резонансный томограф ТМР-0.06-КФТИ с индукцией магнитного поля 0.06 Тл.

Томографы ТМР-КФТИ предназначены для диагностики различных заболеваний, планирования хирургического вмешательства и лучевой терапии, контроля проводимого лечения и его эффективности. Томографы применяются для диагностики головного мозга, позвоночника, суставов.

Предусмотрена возможность сохранения, обработки и передачи информации в международном формате DICOM 3.0, что позволяет обмениваться данными с любыми медицинскими системами, поддерживающими этот стандарт.

Томограф ТМР-0.06-КФТИ укомплектован пятью датчиками: *Голова, Шея, Спина, Суставы, Всё тело*. По желанию заказчиков могут быть изготовлены и другие датчики.

Применение контрастных средств (КС) в ЯМР-томографии позволяет улучшить контраст исследуемых объектов (рис. 1). Для низкопольной томографии, характеризуемой в силу объективных причин низким соотношением сигнал/шум и более низким разрешением, применение магнитно-резонансных контрастных средств является особенно актуальным.

Исследования, проведённые на низкопольном медицинском томографе ТМР-0.06-КФТИ с индукцией магнитного поля 0.06 Тл показали, что применение контрастных веществ достаточно эффективно для контрастирования новообразований

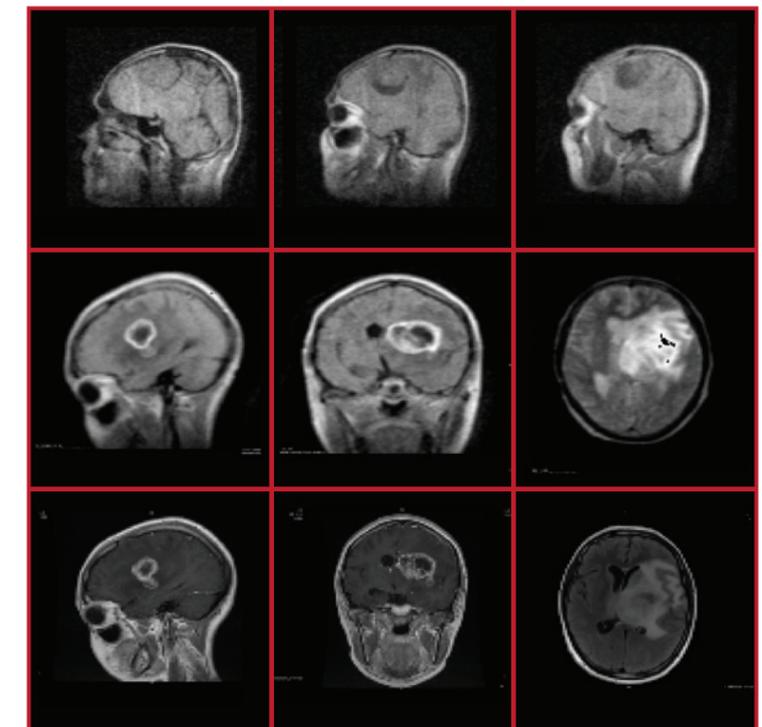


Рис. 1: Изображения, полученные на МР томографе ТМР-0.06-КФТИ 0.06 Тл без КС (верхний ряд), с КС (средний ряд), а также на МР томографе GE Signa 1.5 Тл с КС (нижний ряд).

в низких полях [1]. Были проведены исследования водных растворов разной концентрации контрастного средства, применяемого в медицинской диагностике. По полученным концентрационным зависимостям времён ядерной спин-спиновой и спин-решёточной релаксации сделаны выводы об оптимальной концентрации контрастного вещества в низкопольном томографическом эксперименте. Релаксационные измерения согласуются с полученными на сверхнизкопольном томографе изображениями исследуемых объектов в режиме T_1 -взвешенного изображения.

В настоящее время в КФТИ разрабатывается новый специализированный томограф с индукцией магнитного поля 0.4 Тл для диагностики заболеваний и травм суставов. По мнению специалистов, эти томографы будут оптимальными по соотношению цена/качество для клиник РФ.

1. Балакин В.Е., Биктимиров Э.Ф., Гилязудинов И.А., Жаворонков А.Е., Салихов К.М., Сахапова Л.Р., Фаттахов Я.В., Хабиров Р.А., Хасанов Р.Ш., Хафизов Р.Т., Юсупова Л.Р. Исследования эффективности визуализации с применением контрастных веществ в низкопольной томографии. *Онкохирургия.* №2, 86 (2009)

Разработка геофизических приборов

Скважинный прибор для сканирования диэлектрических свойств породы

Рост потребления энергоресурсов и постепенное истощение уже разрабатываемых месторождений вынуждают использовать новые способы добычи, способствующие более полному извлечению нефти из недр. Большое значение приобретает добыча высоковязких нефтей и битумов. Для оценки эффективности новых методов повышения нефтеотдачи необходимо иметь средства определения нефтенасыщенности пластов. Такие средства могут основываться на комплексе геофизических исследований скважин. Одним из таких методов является каротаж т.е. исследование скважин различными физическими приборами, погружаемыми в скважину. Применение каротажа существенно удешевляет и ускоряет процесс геофизического исследования скважин по сравнению с методом отбора кернов, с последующим изучением их на поверхности.

Разработанный в лаборатории методов медицинской физики прибор для сканирования диэлектрических параметров пород основан на методе волнового диэлектрического каротажа. Суть метода заключается в измерении характеристик высокочастотного электромагнитного поля, возбуждаемого прибором и распространяющегося в скважине и окружающем пласте. В представленном приборе измеряется разность фаз и отношение амплитуд между сигналами, принимаемыми двумя измерительными катушками, расположенными на разном расстоянии от излучающей катушки. Разность фаз



Рис. 1: Прибор диэлектрического каротажа.

зависит от электрических свойств породы. Измеряя разность фаз можно определить диэлектрическую проницаемость пород, в которых распространяется электромагнитное поле. Известно, что диэлектрическая проницаемость воды равна 80 относительным единицам, диэлектрическая проницаемость основных минералов, составляющих породу, равна 4–6 отн. ед., а диэлектрическая проницаемость нефти – 2.5 отн. ед. Таким образом, измеряя разность фаз, можно отличить нефтенасыщенные породы от водонасыщенных.

Прибор представлен на рис. 1. Прибор для сканирования диэлектрических свойств породы состоит из комплекса приёмных и передающих катушек, двухканального приёмника с регулируемым усилением и модуля определения разности фаз и отношения амплитуд, передатчика с регулируемой мощностью излучения, блока аналого-цифровых преобразователей и модуля управления прибором.

Прибор может работать как самостоятельный прибор, записывая полученную информацию в энергонезависимую память, и как часть комплекса, передавая результаты измерений через блок связи прибора с компьютером.

Эксплуатация прибора предполагается в экстремальных условиях: при давлениях в скважине до 800 атм. и температурах до 130 °С. Поэтому электронные блоки термостатированы и заключены в титановые корпуса, а зондовая часть защищена радиопрозрачным стеклопластиковым кожухом.

В ходе проведённых успешных испытаний показана возможность дифференциации сред с различной диэлектрической проницаемостью (вода-нефть) по разности фаз. Чувствительность прибора достаточна для обнаружения нефтяного пласта мощностью 25 см за экраняющим слоем воды не менее 10 см.

Прибор создан в ходе реализации совместного проекта с ТНГ-Групп (г. Бугульма) и КФУ в рамках Государственного контракта с Министерством образования и науки РФ по Постановлению Правительства РФ № 218 (6-я очередь) о реализации проектов по созданию высокотехнологичных производств.

1. Фаттахов Я.В., Шагало В.А., Фахрутдинов А.Р., Анашкин В.Н., Хабипов Р.Ш., Галляудинов М.К., Фаррахов Б.Ф., Карсолова Н.А. Разработка скважинного прибора для сканирования диэлектрических свойств породы. Ежегодник КФТИ 2013. Изд.-во КФТИ, 2014, с.111

Выявление источников загрязнения пресной воды

Мобильный полевой лазерный спектрофлуориметр для исследования гидрогеологических процессов методом «флуоресцирующей метки»

Результатом 20-летнего сотрудничества учёных Казанского физико-технического института и ОАО Татнефть стало создание аппаратурно-методического комплекса для исследования гидрогеологических процессов методом «флуоресцирующей метки».

Созданный аппаратурно-методический комплекс внедрён в практику полевых и промысловых исследований, проводимых институтом ТатНИПИ-нефть в нефтедобывающих районах Республики Татарстан с 1990 года.

Область применения:

Гидрогеология: скорость движения подземных вод, водопроницаемость горных пород, направление движения фильтрационных потоков, характеристики миграции различных компонентов пластовых растворов.

Нефтедобыча: опытно-фильтрационные исследования в условиях возбуждения водоносных горизонтов откачками и наливками, эффективность данных процессов, эффективная пористость водовмещающих пород, определение наличия и характеристик локальных гидравлических взаимосвязей.

Экология: Разработана и внедрена в практическую деятельность ОАО Татнефть технология выявления источников загрязнения пресных водоносных горизонтов и водоисточников индикаторными методами с использованием флуоресцентных индикаторов-красителей.

Внедрены в практику меры по реабилитации источников пресной воды.



Рис. 1: Внедрены в практику меры по реабилитации источников пресной воды.

Решение этих задач стало возможно с помощью оригинальной аппаратуры, созданной в КФТИ – лазерных анализаторов красителей (ЛАК-1, ЛАК-2) и мобильного полевого лазерного спектрофлуориметра МПАС-1.

Отличительные особенности аппаратуры: низкие пределы определения (до 0.03 наномоль флуоресцина/литр); работа в режимах флуориметра и спектрометра; возможность использования нескольких индикаторов-красителей; малое время анализа и экономичный расход индикатора-красителя; мобильное исполнение, позволяющее работать в полевых условиях.

Общий экономический эффект от внедрения аппаратурно-методического комплекса индикаторных исследований в гидрогеологии и нефтедобыче Республики Татарстан составляет порядка 2.9 млрд. руб. в год.

1. Галляудинов М.Ф., Герасимов К.И., Курбатова Н.В., Антонов Г.П., Мингазов М.Н., Файзуллин И.Н., Гумаров Н.Ф. Создание и широкое внедрение аппаратурно-методического комплекса индикаторных исследований в гидрогеологии и при контроле за разработкой нефтяных месторождений Татарстана. Государственная премия Республики Татарстан в области науки и техники (2012)

Комплексное моделирование сложных объектов

Использование передовых численных методов для создания изделий с оптимальными свойствами

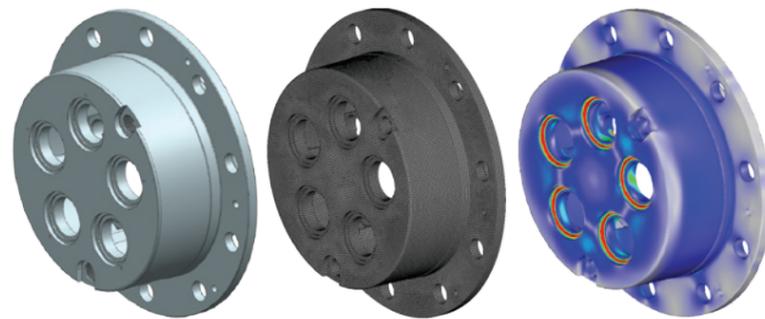


Рис. 1: От модели к результату.

После того, как в середине 20 века применительно к задачам строительной механики были сформулированы основные принципы метода конечных элементов (МКЭ, FEM), дальнейшее развитие метода шло бурными темпами. МКЭ сегодня является универсальным численным методом решения задач механики, гидрогазодинамики, теплотехники, электричества, магнетизма и других областей науки и техники. Популярность метода объясняется его универсальностью, алгоритмичностью, вычислительными возможностями современных ЭВМ, интеграцией в системы геометрического трёхмерного моделирования и САПР.

В КФТИ направление, связанное с использованием МКЭ для расчёта конструкций, начало развиваться с приходом в 1984 году Сергея Константиновича Черникова и созданием лаборатории моделирования, которая сейчас носит его имя. Созданный в тот период собственный программный комплекс позволил решить ряд задач механики в области автостроения.

Сегодня программные комплексы, реализующие алгоритмы МКЭ, позволяют значительно уменьшить объём «ручного» труда при подготовке данных для расчёта и снизить вероятность возникновения ошибок. Тем не менее, за кажущейся простотой использования современных программ скрывается опасность получения некорректных результатов – необходима высокая квалификация и понимание как предмета исследования, так и теоретических основ МКЭ. Именно такой синтез знаний

даёт возможность сотрудникам лаборатории решать самые сложные задачи, связанные с исследованиями в области динамики и прочности машиностроительных конструкций. Одновременно коллектив развивает собственную вычислительную базу, ориентированную на параллельное решение больших ресурсоёмких задач.

Перспективу коллектив лаборатории видит в решении сложных нелинейных задач из различных областей физики (электричество и магнетизм, аэрогидродинамика, тепломассоперенос и горение), а также решение связанных задач на стыке этих дисциплин. Примером подобных связанных задач может служить моделирование рабочего процесса в двигателе внутреннего сгорания для последующего (или, если это возможно, одновременного) определения полей температуры и анализа напряжённо-деформированного состояния деталей. Другим примером является численное моделирование нелинейных динамических процессов в конструкции летательного аппарата, при которых происходит взаимное влияние аэродинамических и упругих характеристик конструк-

ции друг на друга. Усложнение задач требует разработки новых подходов к применению как вычислительных методов, так и существующих и перспективных вычислительных систем. Перспектива здесь видится в создании гетерогенных вычислительных программно-аппаратных комплексов, эффективно использующих весь спектр доступных аппаратных вычислительных ресурсов (центральные процессоры, графические процессоры, специализированные математические сопроцессоры и т.п.). Накопленный на сегодняшний день опыт в решении различных задач и разработке вычислительного программно-аппаратного комплекса позволяет коллективу лаборатории решать разнообразные задачи имитационного моделирования.

1. Файзуллин А.М., Зигангиров В.Р. Определение напряжённо-деформированного состояния головки блока цилиндров двигателя внутреннего сгорания при термомеханическом нагружении КФТИ им. Е. К. Завойского 2013. Ежегодник. 123 (2014)
2. Ашихмин А.Н. Файзуллин А.М., Садчиков Ю.В. Обоснование методики построения расчётной модели летательного аппарата из композиционных материалов. КФТИ им. Е. К. Завойского 2014. Ежегодник. 141 (2015)

Парамагнитные свойства крови

Новые возможности ЭПР-спектроскопии крови в диагностике патологических изменений в организме

Кровь, как хорошо известно, является биологической жидкостью, общий и биохимический анализ которой позволяет произвести оценку физиологического состояния человека. Обладает ли кровь парамагнитными свойствами? «Да», поскольку в организме в целом и в крови, в частности, содержатся парамагнитные соединения и свободные радикалы, для исследования которых можно использовать метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В сыворотке крови присутствует церулоплазмин (ЦП) – «небесно-голубой» белок плазмы крови, в состав которого входят семь ионов меди, три из которых парамагнитны (Cu^{2+} в ЦП). Установлено, что концентрация этого белка увеличивается при онкоурологической патологии, причём иногда даже на ранних стадиях, и это может служить диагностическим биомаркером. Другой парамагнитный белок в крови – трансферрин (ТФ), молекула которого состоит из полипептидной цепочки, имеющей два центра локализации для ионов Fe^{3+} . Концентрация этого белка является одним из показателей обмена железа в организме. Исследования концентрации Fe^{3+} в ТФ методом ЭПР и сывороточного железа посредством биохимического анализа позволяет выявить нарушения в обмене железа при высоких физических нагрузках либо при употреблении биологически активных препаратов (например, у профессиональных спортсменов [1]).

Дополнительным преимуществом метода ЭПР является возможность

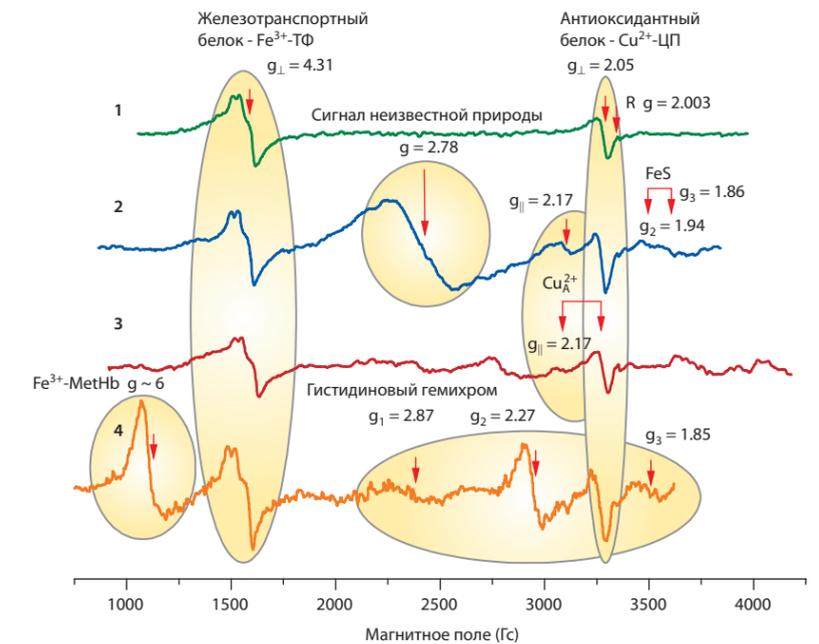


Рис. 1: Спектры ЭПР сыворотки крови (1-3) спортсменов и цельной крови доноров (4). Спектр (1) соответствует норме, в спектрах (2-4) наблюдаются дополнительные линии поглощения. Температура измерения –77 К.

диагностики и других патологических изменений в организме по появлению в спектрах крови новых, не характерных для нормы, сигналов. Идентификация линий в спектрах позволяет определять химические соединения, не включённые в перечень протокольных показателей крови. В частности, в спектрах сыворотки крови профессиональных спортсменов были зарегистрированы новые сигналы (спектры 2-3), имеющие индивидуальный характер, часть из которых обусловлена железосерными белками (FeS) и цитохром-*c*-оксидазой. Появление этих сигналов в спектрах ЭПР может быть связано с особенностями спорта высоких достижений.

Метод ЭПР может использоваться и для экспресс-контроля донорской крови. Например, в цельной крови некоторых доноров (спектр 4) были обнаружены гемихромы и увеличенные концентрации патологической формы гемоглобина – метгемоглобина (MetHb). Причина появления этих соединений в крови связана с приёмом препаратов, окисляющих гемовое железо.

1. Ибрагимова М.И., Чушников А.И., Черепнев Г.В., Петухов В.Ю., Желгов Е.П., Исследование методом статуса железа в организме при интенсивных физических нагрузках. Биофизика 59, 425–430 (2014).

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского Казанского научного центра
Российской академии наук

420029, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7
тел.: +7 (843) 272 05 03, факс: +7 (843) 272 50 75, 273 22 53, e-mail: phys-tech@kfti.knc.ru

© Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН, 2016

Под общей редакцией К. М. Салихова. Составитель В. К. Воронкова, ответственный редактор С. М. Ахмин, научный редактор Л. В. Мосина, технический редактор О. Б. Яндуганова.
Издательство Казанского физико-технического института КазНЦ РАН. Печать офсетная. Отпечатано с оригиналов заказчика в типографии АО «ИИЦ».

www.kfti.knc.ru