

КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМЫ

**Научная сессия Отделения физических наук
Российской академии наук, посвященная 60-летию
Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского
Казанского научного центра РАН**

(9 февраля 2006 г.)

9 февраля 2006 г. в конференц-зале Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского состоялась Научная сессия Отделения физических наук Российской академии наук, посвященная 60-летию Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского Казанского научного центра РАН. На сессии были заслушаны доклады:

1. **Крохин О.Н.** (Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва). *50 лет квантовой электронике.*

2. **Горбунов А.В., Тимофеев В.Б.** (Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Московская обл.). *Бозе-конденсация межъямных экситонов и пространственная структура люминесценции в латеральных ловушках.*

3. **Чекалин С.В.** (Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, Московская обл.). *Уникальный фемтосекундный спектрометрический комплекс как инструмент для ультрабыстрой спектроскопии, фемтохимии и нанооптики.*

4. **Салихов К.М.** (Казанский физико-технический институт им. К.Е. Завойского Казанского научного центра РАН). *Времяразрешенная ЭПР-спектроскопия неравновесных спиновых систем, создаваемых в ходе спин-зависимых фотофизических и фотохимических процессов в конденсированных средах.*

5. **Маненков А.А.** (Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва). *О роли электронного парамагнитного резонанса в развитии квантовой электроники: факты и комментарии.*

6. **Смирнов А.И.** (Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, Москва). *Моды магнитного резонанса в спин-щелевых магнетиках.*

7. **Кочелаев Б.И.** (Казанский государственный университет). *Эволюция антиферромагнитных купратов в высокотемпературных сверхпроводниках.*

8. **Гарифуллин М.А.** (Казанский физико-технический институт им. К.Е. Завойского Казанского научного центра РАН). *Эффект близости сверхпроводник/ферромагнетик и его возможное использование в спинtronике.*

Основные положения доклада О.Н. Крохина опубликованы в УФН **174** 1117 (2004). Краткое содержание докладов 2–6 и 8 публикуется ниже.

PACS numbers: 03.75.Nt, 71.35.-y, 78.55.-m

**Бозе-конденсация
межъямных экситонов
и пространственная структура
люминесценции в латеральных ловушках**

А.В. Горбунов, В.Б. Тимофеев

В докладе обсуждаются эксперименты, связанные с прямыми наблюдениями коллективного состояния в бозе-газе взаимодействующих межъямных экситонов в двойных GaAs/AlGaAs-квантовых ямах. Возможность бозе-конденсации экситонов в квазидвумерных полупроводниковых системах особенно активно как экспериментально, так и теоретически изучается в последние годы [1–16]. Эти исследования приобретают принципиальный интерес в связи с яркими достижениями при изучении бозе-эйнштейновской конденсации разреженных и сильно охлажденных атомных газов, накапливаемых в магнитных ловушках [17]. Среди наиболее тщательно изучаемых экспериментально объектов оказались экситоны в туннельно-связанных двойных квантовых ямах в гетероструктурах [1–3]. В таких структурах при приложении электрического смещения в направлении, перпендикулярном гетерослоям, фотовозбужденные электроны и дырки пространственно разделяются, распределяясь между соседними квантовыми ямами, и связываются кулоновским притяжением в межъямные экситоны (рис. 1). Межъямные экситоны, в отличие от внутрияямных, имеют дипольный момент уже в основном состоянии и вследствие диполь-дипольного отталкивания не могут связываться в экситонные молекулы или более сложные многочастичные комплексы. С экспериментальной точки зрения привлекательность межъямных экситонов связана с тем, что они являются достаточно долго живущими: их времена жизни намного превосходят характерные времена термализации [1, 10]. Бозе-конденсацию межъямных экситонов можно реализовать только в условиях пространственного ограничения области свободного движения в плоскости ям, т.е. в латеральных ловушках. В ловушках межъямные экситоны гораздо

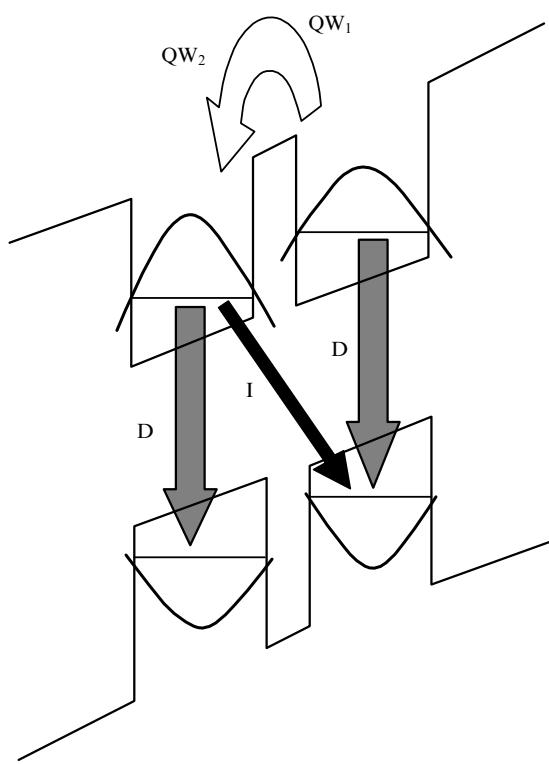


Рис. 1. Схема оптических переходов в гетероструктурах с двойными квантовыми ямами (QW) в условиях электрического смещения, приложенного в направлении, перпендикулярном плоскости квантовых ям. Оптический переход D относится к излучательной рекомбинации прямого (внутриямного) экситона, переход I — к непрямому (межъямному) экситону.

легче накапливать при достаточно низких температурах и тем самым проще реализовать критические условия, при которых может произойти их бозе-конденсация [11]. Такие ловушки могут иметь различное происхождение. Они, например, возникают естественным образом при наличии крупномасштабных флюктуаций хаотического потенциала, связанного со случайными вариациями ширины квантовых ям. Ловушки для межъямных экситонов можно приготавлять с помощью неоднородных деформаций [12], а также создавая сильно неоднородное электрическое поле, например, с помощью иглы туннельного микроскопа [13].

Ранее нами было продемонстрировано [3], что при работе с двойными квантовыми ямами в $n^+ - i - n^+$ -GaAs/AlGaAs-гетероструктурах, характеризуемых крупномасштабными флюктуациями случайного потенциала, в спектрах люминесценции межъямных экситонов при увеличении оптической накачки пороговым образом вырастает очень узкая линия. Наблюдения велись через круговые отверстия микронных масштабов в металлической маске. Интенсивность этой линии с ростом температуры при фиксированной накачке уменьшается не активационным образом, а линейно, вплоть до полного исчезновения из спектра. Такого рода эксперименты выполнялись на различных структурах высокого качества, несколько отличающихся друг от друга по архитектуре и параметрам. Тем не менее существование явления, связанного с пороговым возникновением узкой линии люминесценции межъямных экситонов с ростом мощности накачки при наблюдении через окна в металлической

маске, а также с исчезновением этой линии при увеличении температуры по степенному закону, близкому к линейному, в целом всегда воспроизводилось. Вся совокупность выполненных исследований дала основание заключить, что это явление связано с бозе-конденсацией межъямных экситонов в латеральных доменах-ловушках, обусловленных крупномасштабными хаотическими флюктуациями.

Теперь остановимся на принципиально иной задаче, связанной с наблюдением пространственной структуры люминесценции в условиях бозе-конденсации межъямных экситонов в латеральных ловушках. Эта задача недавно решалась экспериментально в работе [16], где исследовалась люминесценция межъямных экситонов с высоким пространственным разрешением при возбуждении и наблюдении люминесценции через круговые окна различного размера в металлической маске. Эксперименты выполнялись с использованием GaAs/Al_xGa_{1-x}As-гетероструктур ($x = 0,3$) с двойными GaAs-квантовыми ямами, которые имели ширину 12 нм. Между квантовыми ямами располагался четырехмонослоистый AlAs-барьер. Такой же толщины AlAs-барьеры наращивались на гетерограницах между каждой квантовой ямой и изолирующими AlGaAs-слоями, толщина которых составляла 150 нм. Структуры представляли собой фотодиоды Шоттки. Роль внутреннего электрода играл двумерный электронный газ в широкой, 30 нм, GaAs-квантовой яме, находящейся на расстоянии 150 нм от двойной квантовой ямы, расположенной в глубине структуры. Двумерный электронный газ в широкой квантовой яме возникал благодаря легированному кремнием дельта-слою, помещенному вблизи широкой ямы. Внешним шоттки-затвором служила напыленная на поверхность гетероструктуры металлическая пленка (слой алюминия толщиной 100 нм). Электрическое смещение прикладывалось к внутреннему электроду и шоттки-затвору.

Сначала проиллюстрируем качество использованных в работе структур с двойными квантовыми ямами на примере спектров люминесценции межъямных и внутриямных экситонов, полученных при вариации электрического напряжения между электродами (на рис. 1 показана схема оптических переходов, а на рис. 2 — эволюция спектров люминесценции при изменении электрического смещения). В этих экспериментах полупрозрачная металлическая пленка (электрод Шоттки) покрывала всю рабочую область структуры, поэтому электрическое поле вдоль поверхности структуры между электродами являлось достаточно однородным. Через полупрозрачный металлический электрод осуществлялось фотовозбуждение и наблюдение люминесценции. При электрических смещениях $U > 0,7$ В, когда в исследованных структурах реализуется режим плоских зон, в спектре видна только линия люминесценции внутриямных экситонов D. При включении электрического поля появляется линия межъямных экситонов I с шириной около 1,7 мэВ. Эта линия, в соответствии со штарковским сдвигом уровней размерного квантования в квантовых ямах, движется в сторону меньших энергий по линейному закону как функция приложенного электрического смещения, а линия внутриямных экситонов уменьшается по интенсивности и в конечном итоге исчезает из спектра. При спектральных сдвигах, превышающих энергию связи межъямных экситонов более чем на

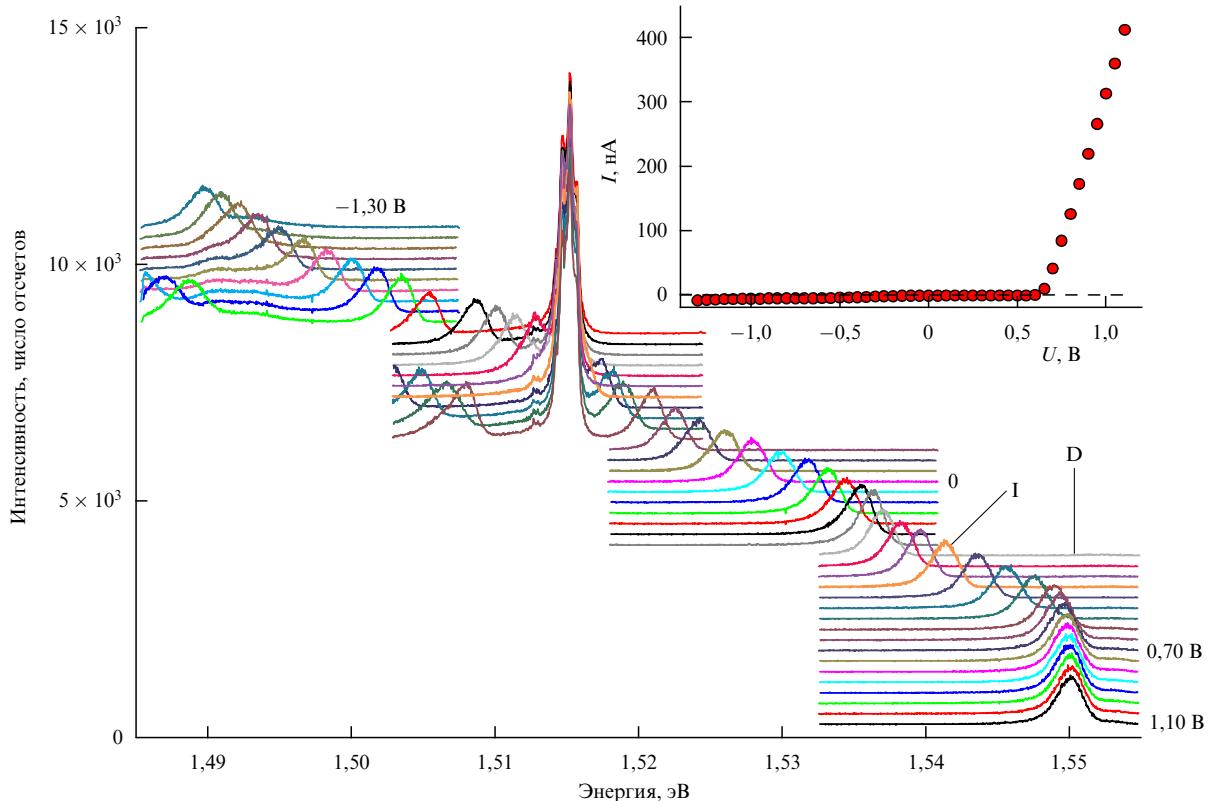


Рис. 2. Эволюция спектров фотолюминесценции 2D-структуры с двойной квантовой ямой и нанесенным сверху полупрозрачным электродом (фотодиод Шоттки) при уменьшении напряжения между электродами от 1,1 В до -1,3 В с шагом 0,05 В. Температура $T = 1,7$ К. Мощность фотовозбуждения He–Ne-лазера $P = 1$ мкВт. Размер возбуждающего люминесценцию лазерного пятна на образце — 30 мкм. Указаны линии люминесценции внутридягмных (D) и междягмных (I) экситонов. На вставке представлена вольт-амперная характеристика исследуемой структуры; при напряжениях выше 0,7 В в структуре реализуется режим плоских зон.

порядок, интенсивность линии люминесценции таких экситонов остается практически постоянной, несмотря на то, что с ростом электрического смещения время их излучательного распада существенно возрастает. Это означает, что безызлучательные процессы в рассматриваемых структурах мало существенны, а качество структур достаточно высокое. В спектрах люминесценции видна также интенсивная линия (с максимумом при значении энергии 1,5143 эВ), которая соответствует прямой излучательной рекомбинации двухмерных электронов в широкой (30 нм) квантовой яме. Эта линия люминесценции находится в стороне от интересующей нас спектральной области, и ее происхождение и свойства здесь обсуждаться не будут.

В дальнейшем работа велась со структурами, которые покрывались непрозрачной металлической пленкой, играющей роль затвора Шоттки. В этой пленке средствами электронно-лучевой литографии протравливались круговые окна различного диаметра (от 2 до 20 мкм), и через такие окна проводились возбуждение и регистрация фотолюминесценции междягмных и внутридягмных экситонов. Специально сконструированное микроскопическое устройство позволяло наблюдать в таких окнах пространственную структуру люминесценции с разрешением до 1 мкм. Увеличенное изображение окна образца, через которое велось фотовозбуждение, точно проецировалось в плоскость фоточувствительной матрицы охлаждаемой кремниевой CCD-камеры. Образец помещался в гелиевый криостат, в котором можно было проводить эксперименты в температурном интер-

вале 1,6–25 К. При температуре $T > 4,2$ К образец находился в парах He⁴. С помощью интерференционных светофильтров можно было изучать пространственную структуру люминесценции избирательно по спектральному составу: либо для междягмных экситонов, либо в тех же экспериментальных условиях для внутридягмных экситонов. Фотовозбуждение осуществлялось с помощью He–Ne-лазера, а регистрация спектров проводилась с использованием двойного монохроматора "Ramanog-U1000". Во всех экспериментах с приложенным напряжением ток через структуру при накачках мощностью 100 мкВт не превышал 100 нА.

Остановимся сначала на экспериментах, в которых окно структуры проецировалось на входную щель спектрометра, и сама щель вырезала только центральную часть окна вдоль диаметра. Вначале было установлено, что радиальное распределение электрического поля внутри структуры в области окна в металлической маске сильно неоднородно. Рассеянное поле минимально в центре окна и возрастает в радиальном направлении к границам маски. Самое существенное состоит в том, что непосредственно у кольцевого края окна электрическое поле ведет себя немонотонным образом, так что по периметру окна возникает кольцевая потенциальная яма-ловушка для междягмных экситонов. Сам факт возникновения кольцевой потенциальной ямы вблизи края окна в металлической маске устанавливается экспериментально по спектральным сдвигам линии люминесценции междягмных экситонов при сканировании сфокусированного возбуждения вблизи границ окна.

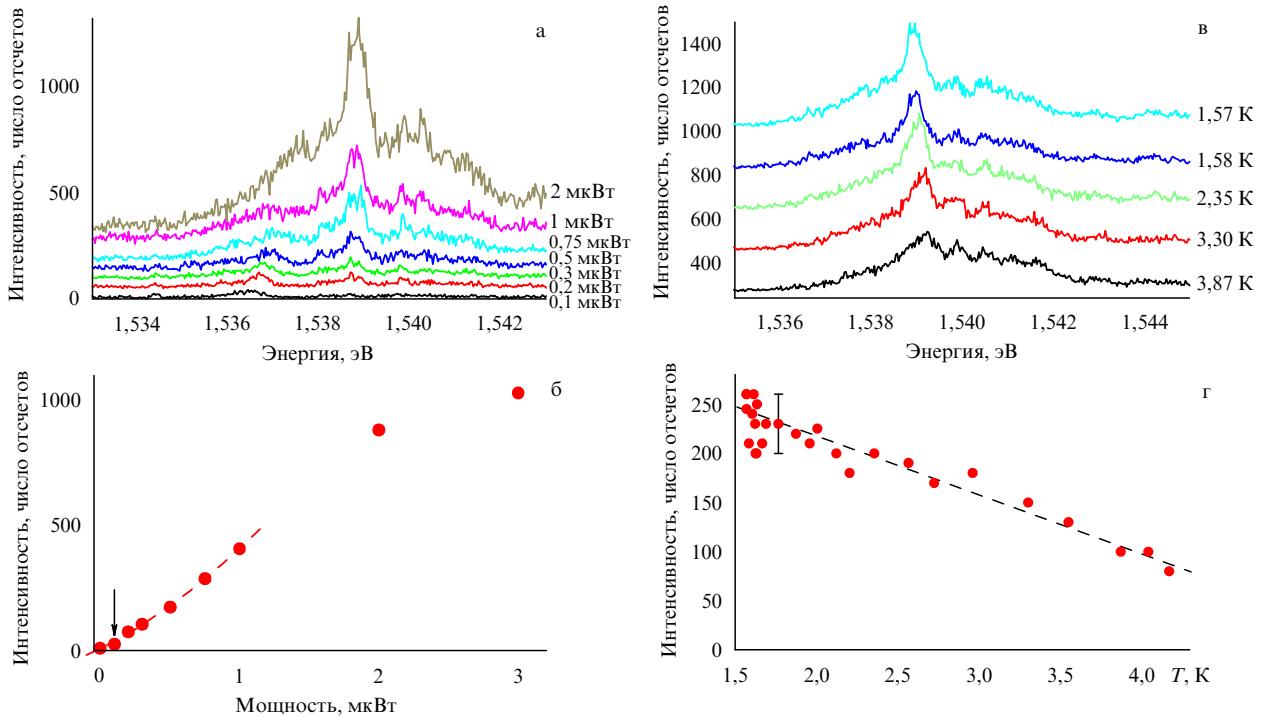


Рис. 3. (а) Зависимость спектра фотолюминесценции узкой линии межъямного экситона от мощности накачки в случае окна размером 5 мкм в металлической маске (окно спроектировано на входную щель спектрометра). Спектрам, измеренным при $T = 1,7$ К, соответствуют значения мощности возбуждения, указанные справа от кривых. Лазерное излучение сфокусировано в пятно размером 30 мкм. (б) Зависимость интенсивности узкой линии люминесценции межъямного экситона от мощности накачки; штриховой кривой показана квадратичная аппроксимация зависимости интенсивности от мощности накачки. (в) Изменение интенсивности узкой линии фотолюминесценции с ростом температуры в интервале 1,6–4,2 К при фиксированной мощности накачки 5 мкВт; спектрам соответствуют значения температуры, указанные справа от кривых. (г) Температурная зависимость интенсивности узкой линии люминесценции; штриховая прямая — линейная аппроксимация этой зависимости.

Под самой металлической маской электрическое поле однородно, но, в целом, величина поля меньше, чем в области кольцевой потенциальной ямы. Причины такого поведения электрического поля вблизи периметра окна в маске, а также форма и глубина кольцевой потенциальной ямы в зависимости от напряжения смещения и условий фотовозбуждения будут подробно обсуждены и опубликованы отдельно.

В спектрах люминесценции для окна размером 5 мкм, спроектированного на входную щель спектрометра, отчетливо наблюдаются яркие пятна (размером около 1,5 мкм) люминесценции межъямных экситонов, расположенные вблизи верхнего и нижнего краев исследуемого окна, а также люминесценция внутриямных экситонов (D) в центре окна, где рассеянное электрическое поле невелико. На рисунке 3а, б продемонстрировано, как при детектировании в таких условиях при увеличении мощности накачки вырастает узкая линия межъямных экситонов на фоне континуума, связанного с локализованными экситонами. Рисунок 3в, г иллюстрирует, как эта линия исчезает на фоне непрерывного континуума при увеличении температуры в интервале 1,6–4,2 К и фиксированной накачке. Эти результаты качественно эквивалентны ранее опубликованным результатам, например в [3, 4].

Теперь перейдем к описанию других экспериментов, в которых пятно люминесценции из окна соответствующего размера проецировалось не на спектральный прибор, а непосредственно на детектор (CCD-камеру) с разрешением до 1 мкм. В этих условиях люминесценция

межъямных либо внутриямных экситонов селектировалась с помощью интерференционных светофильтров. Обнаружено [16], что при минимальных мощностях возбуждения, при которых средняя концентрация межъямных экситонов не превышает 10^9 см $^{-2}$ (этому отвечает лазерная накачка мощностью около 1 мкВт в лазерном пятне размером 50 мкм), пятно люминесценции бесструктурно и интенсивность люминесценции однородно распределена в пределах окна. При увеличении мощности накачки вдоль периметра окна практически пороговым образом появляется дискретная структура симметрично расположенных пятен люминесценции: сначала появляются два пятна, затем при возрастании мощности накачки — четыре пятна и впоследствии — шесть пятен. Размеры пятен люминесценции составляют около 1,5–2 мкм. При мощности накачки около 150 мкВт число пятен не менее восьми, однако сама структура недостаточно хорошо разрешается. Наконец, при мощности накачки, превышающей 200 мкВт, дискретная структура пятен люминесценции размывается, превращаясь в бесструктурное светящееся кольцо. В большинстве исследованных окон распределение интенсивности по пятнам в структуре не является строго аксиально-симметричным: некоторые из пятен могут выделяться по интенсивности.

В окне размером 2 мкм наблюдается отчетливая эквидистантная структура из четырех пятен свечения. В окнах размером 10 мкм структура люминесценции более сложная: помимо дискретной, аксиально-симметричной структуры пятен, наблюдается еще и радиальная струк-

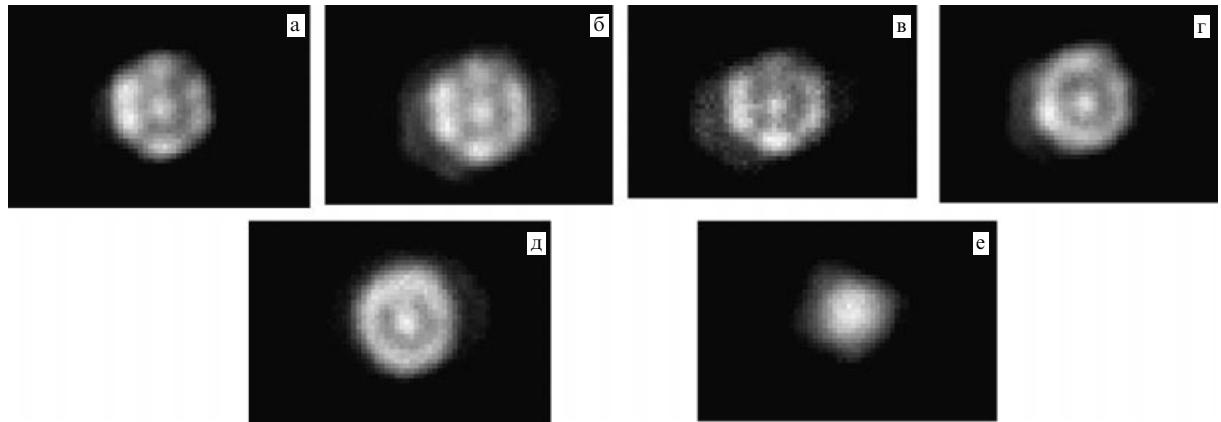


Рис. 4. Пространственные структуры фотолюминесценции межъямных экситонов, полученные при измерениях в окне размером 5 мкм в металлической маске при мощности накачки 50 мкВт и температурах: (а) 1,7 К, (б) 3,0 К, (в) 4,25 К, (г) 4,33 К, (д) 15 К. (е) Картина фотолюминесценции внутриямных экситонов в окне размером 5 мкм при мощности накачки 50 мкВт и температуре 1,7 К. Ориентация сторон каждого кадра соответствует направлениям $\langle 110 \rangle$ в плоскости {001} исследуемой гетероструктуры.

тура колец. В окнах размером 20 мкм и более нам не удалось разрешить заметной структуры. Важно подчеркнуть, что в случае люминесценции внутриямных экситонов при экспериментах с окнами любых размеров пространственная структура свечения отсутствует, т.е. интенсивность люминесценции внутриямных экситонов при всех реализованных условиях однородна и практически постоянна в пределах окон.

На примере окна диаметром 5 мкм было исследовано, как ведет себя дискретная конфигурация гексагональной симметрии из шести эквидистантно расположенных по периметру круга пятен люминесценции при изменении температуры (рис. 4). Установлено, что при фиксированной накачке и увеличении температуры явление демонстрирует явное критическое поведение, а именно: при $T \geq 4$ К структура регулярно расположенных пятен свечения начинает размываться, а при температуре около 15 К превращается в единое бесструктурное кольцо (рис. 4д).

Отметим, что пространственные распределения люминесценции межъямных экситонов, проявляющиеся в форме, близкой к кольцевой, с фрагментарной аксиальной структурой по кольцевому контуру наблюдалась ранее в двойных квантовых ямах Бутовым с соавторами [5, 6] и в одиночных квантовых ямах Snake с соавторами [7, 8]. Такие кольцевые структуры свечения появлялись при достаточно мощном сфокусированном лазерном возбуждении, а размеры кольцевых структур возрастили при увеличении мощности накачки и достигали нескольких сотен микрон. Их происхождение связано с процессами обеднения электронами и экранирования приложенного электрического поля в области лазерной накачки, а также со встречным дрейфом электронов и дырок, который возникал в этих условиях. Поэтому между экспериментами [5–8] и описанными выше экспериментами, результаты которых опубликованы в работе [16], по нашему мнению, нет прямой связи.

Рассмотренные выше эксперименты выполнялись нами на нескольких десятках окон диаметром 2, 5, 10 и 20 мкм в металлических масках. Пространственные конфигурации пятен люминесценции в окнах фиксированного размера, измеренные в идентичных условиях, всегда воспроизводились. Поэтому отсутствуют должные основания считать, что воздействие случайного

потенциала, всегда присутствующего в исследованных образцах, является первопричиной столь закономерного формирования пространственно периодических структур люминесценции межъямных экситонов. В связи с этим следует еще раз подчеркнуть, что в случае люминесценции внутриямных экситонов, измеренной в тех же экспериментальных условиях, пространственно периодические структуры не наблюдаются.

Теперь остановимся на других возможных причинах обсуждаемого явления, связанного с обнаружением пространственно периодических симметричных конфигураций люминесценции межъямных экситонов в условиях возбуждения и наблюдения люминесценции через круговые отверстия в металлической маске.

В работе [18] предсказывалась возможность возникновения волн плотности межъямных экситонов, которое сопровождалось бы периодическим перераспределением яркости люминесценции. Однако не ясно, почему период таких волн должен изменяться скачком с изменением мощности накачки и почему само явление должно быть столь критичным к температуре и к накачке в целом.

Далее, в экспериментах с фокусированным лазерным возбуждением всегда возникает поток неравновесных фононов ("фононный ветер") из области фотовозбуждения, который увлекает носители заряда и экситоны [19]. В этих условиях возникают центросимметричные, пространственно протяженные картины люминесценции, отражающие линейные размеры фононного увлечения в кристаллической среде, и эти размеры различны в различных кристаллографических направлениях [20]. В нашем случае накачки невелики, и, самое главное, в рамках концепции фононного ветра не объясняется критичность наблюданного нами явления к температуре.

На прохождение люминесценции через малые отверстия могут, в принципе, влиять поверхностные плазмоны металлической маски (поляритонный эффект, связанный с поверхностными плазмонами) [21]. Однако при увеличении размера окна это влияние должно быстро ослабевать, и, кроме того, должно отсутствовать критическое поведение при изменении накачки и температуры.

Наконец, в теоретической работе [15] утверждается, что в случае притяжения между межъямными экситонами может происходить их конденсация в жидкую диэлектрическую fazу. Исследуя нелинейное уравнение

для экситонной плотности, автор работы [15] приходит к заключению, что экситонный конденсат может иметь кольцевую структуру, фрагментированную эквидистантно расположенным капельками экситонной жидкости. Однако ранее, в работе [9], было показано, что стабильность жидкой фазы межъямных экситонов в самых оптимальных условиях очень мала. В связи с этим вопрос об устойчивости жидкой диэлектрической фазы межъямных экситонов, на наш взгляд, остается открытым.

Мы предполагаем, что обнаруженное явление носит коллективный, когерентный характер. Оно возникает в системе взаимодействующих двумерных межъямных экситонов при бозе-конденсации в латеральной ловушке, имеющей форму кольца. Коллективное состояние характеризуется большими длинами когерентности (более 1 мкм) и разрушается при увеличении температуры вследствие разрушения параметра порядка. Между пятнами свечения существует когерентная связь, и поэтому должны наблюдаться квантовые временные биения в условиях импульсного возбуждения. Со стороны низких плотностей возбуждения (малые экситонные плотности) явление имеет очерченную границу, и оно не наблюдается при подвижности межъямных экситонов, меньшей порогового значения, которое определяется эффектами локализации экситонов на флуктуациях случайного потенциала. В области больших накачек явление также исчезает, что, однако, в этом случае обусловлено ионизационным разрушением межъямных экситонов (переход Мотта). Тем не менее динамический диапазон по накачкам, в пределах которого явление наблюдается, достаточно большой: почти два порядка величины.

В недавно опубликованной теоретической работе Jonathan Keeling и др. [14] показано, что при бозе-конденсации межъямных экситонов в латеральной ловушке вихревой характер конденсата проявляется в особенностях углового распределения интенсивности люминесценции вследствие деструктивной интерференции. Заметим, что приведенные в [14] ожидаемые конфигурации вихрей в реальном пространстве практически совпадают с наблюдаемыми нами конфигурациями ярких, эквидистантно расположенных по периметру 5-микронного окна пятен люминесценции. Приведем в качестве иллюстрации картины фотолюминесценции из окон размером 5 мкм в металлической маске, полученные в дальнем поле и соответствующие оптическому фурье-преобразованию реальной пространственной структуры люминесценции конденсированной экситонной фазы. Изображения на рис. 5а, б и изображения на рис. 5в, г относятся к двум различным окнам. Картины, приведенные на рис. 5а и рис. 5в, получены при низкой мощности накачки (при подвижности межъямных экситонов, меньшей пороговой), когда реальное пространственное распределение интенсивности люминесценции в окне бесструктурно. В этом случае распределение интенсивности в дальнем поле также однородно. Отметим, что наблюдаемые в картинах дальнего поля концентрические интерференционные кольца, обусловленные дифракцией на выходном зрачке оптической системы, не имеют прямого отношения к обсуждаемому предмету. Ситуация существенно изменяется при работе с большими накачками (мощностью около 90 мкВт), когда в окне наблюдается пространственно периодическая структура люминесценции гексагональной симметрии, аналогич-

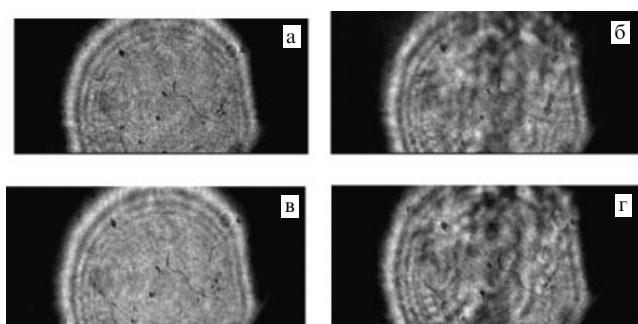


Рис. 5. Картины распределения интенсивности фотолюминесценции из окон в металлической маске, полученные при измерениях в дальнем поле и соответствующие оптическому фурье-преобразованию реальной пространственной структуры люминесценции ($T = 1,7$ К). Пары изображений на рис. а, б и рис. в, г соответствуют двум различным окнам размером 5 мкм в металлической маске. Картины на рис. а, в получены при низких мощностях накачки, когда пространственное распределение интенсивности в окне бесструктурно, а на рис. б, г — при существенно больших мощностях накачки (около 90 мкВт), когда в окне возникает пространственная структура люминесценции гексагональной симметрии, аналогичная приведенной на рис. 4а–г.

ная приведенной на рис. 4а–г. В этих условиях при измерениях в дальнем поле, результаты которых представлены на рис. 5б, г, отчетливо проявляется влияние деструктивной интерференции (провал интенсивности в центре картины дальнего поля), что качественно соответствует теоретическому прогнозу работы [14]. Приведенные экспериментальные наблюдения представляют собой одно из проявлений когерентности коллективного состояния межъямных экситонов в условиях бозе-конденсации в латеральной ловушке. Кроме этого, обнаружение деструктивной интерференции в картинах дальнего поля указывает на то, что интенсивность люминесценции конденсированной экситонной фазы имеет явную угловую направленность относительно нормали к поверхности структуры, что является характерным признаком сверхизлучения [22].

Вместе с тем остается открытым вопрос: в какой мере исследуемая система межъямных экситонов является электрически нейтральной? Ответ на него можно попытаться получить, исследовав конденсацию межъямных экситонов в условиях резонансного фотовозбуждения.

В заключение авторы выражают благодарность С.В. Иорданскому, Л.В. Келдышу, И.В. Кукушкину, Ю.М. Кагану, В.Д. Кулаковскому, В.Г. Лысенко и Г.М. Элиашбергу за многочисленные обсуждения, а также С.В. Дубонусу за напыление металлических пленок заданной толщины и электронную литографию структур. Работа выполнена при поддержке РФФИ.

Список литературы

1. Fukuzawa T, Mendez E E, Hong J M *Phys. Rev. Lett.* **64** 3066 (1990)
2. Butov L V et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 5608 (2001)
3. Ларionов А В и др. *Письма в ЖЭТФ* **75** 689 (2002)
4. Дремин А А и др. *Письма в ЖЭТФ* **76** 526 (2002); Gorbulov A V, Bisti V E, Timofeev V B *ЖЭТФ* **128** 803 (2005)
5. Butov L V et al. *Nature* **417** 47 (2002)
6. Butov L V, Gossard A C, Chemla D S *Nature* **418** 751 (2002)
7. Snoke D et al. *Nature* **418** 754 (2002)
8. Rapaport R et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 117405 (2004)

9. Лозовик Ю Е, Юдсон В И *Письма в ЖЭТФ* **22** 556 (1976);
Лозовик Ю Е, Берман О Л *ЖЭТФ* **111** 1879 (1997)
10. Ivanov A L, Littlewood P B, Haug H *Phys. Rev. B* **59** 5032 (1999)
11. Zhu X et al. *Phys. Rev. Lett.* **74** 1633 (1995)
12. Snoke D W et al., cond-mat/0410298
13. Горбунов А В, Тимофеев В Б *Письма в ЖЭТФ* **80** 210 (2004)
14. Keeling J, Levitov L S, Littlewood P B *Phys. Rev. Lett.* **92** 176402 (2004)
15. Sugakov V I *Solid State Commun.* **134** 63 (2005)
16. Горбунов А В, Тимофеев В Б *Письма в ЖЭТФ* **83** 178 (2006)
17. Ketterle W *Rev. Mod. Phys.* **74** 1131 (2002)
18. Chen X M, Quinn J J *Phys. Rev. Lett.* **67** 895 (1991)
19. Келдыш Л В *Письма в ЖЭТФ* **23** 100 (1976); Келдыш Л В, Тиходеев С Г *Письма в ЖЭТФ* **21** 582 (1975)
20. Greenstein M, Wolfe J P *Phys. Rev. Lett.* **41** 715 (1978)
21. Kukushkin I V et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 156801 (2003)
22. Dicke R H *Phys. Rev.* **93** 99 (1954)

PACS numbers: 42.62.Be, 42.62.Fi, 42.65.Re

Уникальный фемтосекундный спектрометрический комплекс как инструмент для ультрабыстрой спектроскопии, фемтохимии и нанооптики

С.В. Чекалин

1. Введение. Экскурс в историю

Почти сорок последних лет из пятидесятилетней истории квантовой электроники связано с ультракороткими лазерными импульсами (УКИ) [1]. Эти "световые пули" занимают особое место в истории исследований динамики сверхбыстрых процессов, так как обеспечили наиболее стремительный прогресс в измерении коротких интервалов времени за последние несколько сотен лет (рис. 1). Использование УКИ позволило исследовать в реальном масштабе времени динамику ультрабыстрых процессов, считавшихся ранее "экспериментально ненаблюдаемыми". Кроме того, рекордно высокая мощность УКИ, дающая возможность реализации световых полей, существенно превышающих внутриатомные, делает реальным проведение уникальных экспериментов [1]. Создание первых лазеров УКИ в СССР стимулировалось перспективой получения рекордно высоких мощностей для решения проблемы лазерного термоядерного синтеза. С помощью созданной в лаборатории квантовой радиофизики Физического института им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН) лазерной установки [2] в 1968 г. был осуществлен первый в мире успешный эксперимент по инициированию термоядерной реакции посредством облучения мощным УКИ мишени из дейтерида лития [3]. Энергия импульса достигала 20 Дж при его длительности 20 пс. Эта самая мощная на то время в мире лазерная установка длиной около 25 м выдавала не более одного импульса в 15 мин, при этом разброс выходной энергии от импульса к импульсу достигал нескольких сотен процентов. Временная структура импульсов плохо воспроизводилась, а пространственное распределение энергии лазерного пучка являлось сильно неоднородным из-за многомодового характера излучения, усугубляемого мелкомасштабной самофокусировкой в активной среде. Тем не менее тогда же были

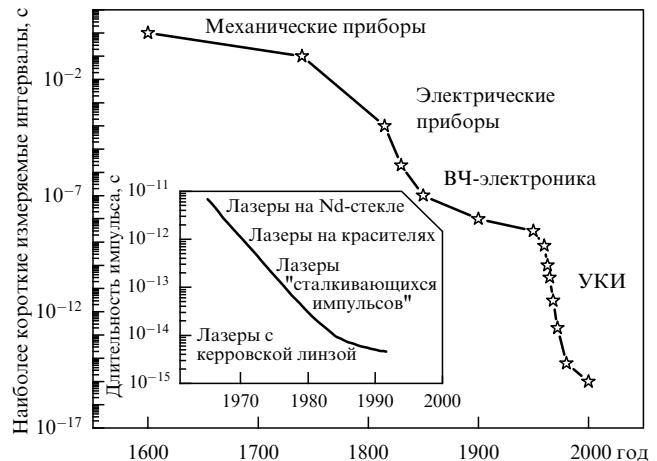


Рис. 1. Прогресс в измерении коротких интервалов времени за последние четыре века. На вставке — динамика уменьшения длительности УКИ за 20 лет.

проведены и временные измерения (фактически первые эксперименты типа возбуждение–зондирование) по исследованию динамики нагрева и разлета высокотемпературной лазерной плазмы [4] и по наблюдению возникновения и релаксации градиентов показателя преломления в жидкостях [5]. Дальнейший прогресс в исследованиях ультрабыстрых процессов с помощью УКИ связан с переходом в фемтосекундную область длительностей. Субпикосекундная структура УКИ наблюдалась уже в первых лазерах на стекле с неодимом [6]. Тогда же были понят механизм генерации фемтосекундных импульсов при самофокусировке излучения в активном элементе [7]. Однако в дальнейшем развитие фемтосекундной техники пошло по пути создания лазеров на красителях. Лазер, использующий самофокусировку в активной среде, как инструмент формирования фемтосекундных импульсов был запущен почти 20-ю годами позже [8], и сейчас именно такого типа твердотельные лазеры (называемые "лазерами третьего поколения" [1]) получили наибольшее распространение.

С 1973 г. в Институте спектроскопии РАН (ИСАН) начались работы по применению УКИ в научных исследованиях с пикосекундными лазерами (см. [9] и ссылки в этих работах). Первый в СССР фемтосекундный генератор УКИ на красителе был запущен в ИСАНе в 1979 г. [10]. Однако для создания усилителей и многоканальной системы регистрации, необходимых для проведения экспериментов по исследованию сверхскоростной динамики с фемтосекундным временным разрешением, потребовалось еще несколько лет. Если сравнить параметры созданной фемтосекундной лазерной системы с параметрами вышеупомянутого лазера УКИ 1968 г., то кроме уменьшения длительности (100–300 фс вместо 20 пс) было достигнуто существенное улучшение воспроизводимости временной формы импульса и значений выходной энергии (разброс не более 10 %), а также повышение однородности распределения энергии в пучке. При энергии на выходе 1 мДж можно было получать за счет фокусировки излучения интенсивности до 10^{15} Вт см⁻², т.е. того же порядка, что и в упомянутых термоядерных исследованиях [3]. Однако самофокусировка излучения в оптических элементах усилителя при таких энергиях сильно искажала временной профиль

импульса и пространственное распределение энергии в пучке. С точки зрения уменьшения времени эксперимента, наиболее существенным было увеличение "скорострельности" установки почти на три порядка (частота следования импульсов составляла несколько герц). Тем не менее подготовка и проведение эксперимента на этой установке занимали обычно несколько месяцев (даже при трехсменном режиме работы).

За период 1985–1995 гг. в ИСАНе был проведен ряд исследований динамики релаксации возбуждений с фемтосекундным временным разрешением в различных объектах. Исследован перенос энергии и заряда в бактериальных реакционных центрах фотосинтеза [11], а также в бактериородопсине [12], фотодесорбция и селективный фотоотрыв хромофора в адсорбированных на поверхности молекулах [13], релаксация фотовозбужденных носителей заряда в полупроводниковых микрокристаллатах в стеклянной матрице [14], в монокристаллах полидиациетилена [15], в фуллереновых [16] и металлических [17] пленках; измерен параметр электрон-фононного взаимодействия и наблюдана энергетическая щель в высокотемпературных сверхпроводниках [18]. На этом этапе постановка практически всех задач, а также интерпретация экспериментальных данных проводилась силами сотрудников института. В конце XX в. в связи с проблемой в материальных и людских ресурсах устаревшая техника не модернизировалась и эксперименты некоторое время ставились в заграничных лабораториях. Однако постепенно, благодаря финансовой поддержке РАН и других организаций, в ИСАНе стала появляться самая современная фемтосекундная техника, которая в начале 2004 г. была собрана в единый спектрометрический комплекс в созданном Центре коллективного пользования (ЦКП). По мере появления различных единиц этой техники в институте возобновились эксперименты, использующие новые лазеры третьего поколения. Процесс расширения экспериментальных возможностей комплекса непрерывно продолжается.

2. Фемтосекундный лазерный комплекс Центра коллективного пользования "Оптико-спектральные исследования" Института спектроскопии РАН

Комплекс размещается в специально оборудованном беспылевом зале со стабилизацией температуры с точностью до 1 °C. Все оборудование размещено на виброустойчивых оптических столах фирмы "Станда", установленных на едином изолированном фундаменте, и покрыто защитными кожухами, внутри которых поддерживается небольшое избыточное давление во избежание проникновения пыли к оптическим элементам (рис. 2). Комплекс содержит собственно лазерную часть, системы измерения параметров импульсов, системы перестройки частоты, системы регистрации для проведения экспериментов типа возбуждение–зондирование, фотоэлектронный лазерный микроскоп и вспомогательные системы, обеспечивающие работу основных узлов (блоки питания, блоки охлаждения, электронные управляющие блоки, оснащенные персональными компьютерами, и пр.). Схема основных лазерных компонент комплекса и их выходные параметры приведены на рис. 3. Лазерная часть состоит из генератора фемтосекундных импульсов "Tsunami HP" и регенеративного



Рис. 2. Общий вид фемтосекундного лазерного комплекса ЦКП "Оптико-спектральные исследования" ИСАНа.



Рис. 3. Блок-схема основных лазерных компонентов комплекса ЦКП "Оптико-спектральные исследования" ИСАНа.

усилителя "Spitfire HP" фирмы "Spectra Physics". Накачка генератора осуществляется на длине волны 532 нм непрерывным твердотельным Nd:YVO₄-лазером "Millenia-V" мощностью 4,5 Вт с диодной накачкой. Усилитель накачивается импульсным твердотельным Nd:YLF-лазером "Evolution-X" с диодной накачкой, средняя мощность при частоте повторения импульсов 1 кГц составляет 8 Вт на длине волны 527 нм.

Следует отметить, что в усилителях третьего поколения используется усиление chirпированных импульсов [1], поэтому ограничения, накладываемые обычно самофокусировкой в усилительных каскадах, и связанные с этим процессом временные и пространственные искажения импульса отсутствуют. Энергия фемтосекундных импульсов на выходе усилителя может достигать 1 мДж на длине волны 800 нм при длительности импульса 45 фс и частоте повторения 1 кГц. Спектральная ширина импульсов на полувысоте (FWHM) составляет ~ 20 нм. Распределение энергии по сечению пучка близко к гауссову при дифракционной расходимости, разброс параметров от импульса к импульсу менее 1 %. Последнее обстоятельство, являющееся крайне важным для получения стабильных импульсов при нелинейных пре-

образованиях частоты, позволяет обеспечить широкий диапазон перестройки. Воспроизводимость параметров от импульса к импульсу наиболее важна в экспериментах типа возбуждение – зондирование, в которых происходит усреднение данных по нескольким тысячам импульсов.

Хорошее качество пучка позволяет легко получить интенсивность выше 10^{16} Вт см^{-2} при фокусировке импульса на основной длине волны 800 нм. Для перестройки частоты имеются три системы параметрических усилителей. Две из них работают в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне (от 1150 до 8000 нм), третья – универсальный параметрический усилитель "Топаз", работающий с непрерывной перестройкой в спектральной области от 240 нм до 10 мкм. Уже это сочетание параметров делает комплекс уникальным. Следует особо отметить, что по сравнению с предыдущей самодельной системой на красителе, помимо очень существенного расширения спектрального диапазона, на три порядка увеличилась "скорострельность" установки (на шесть порядков по сравнению со "скорострельностью" установки 1968 г. [2]). Уникальная многоканальная система регистрации, разработанная российской фирмой "CDP Systems" (г. Троицк), дает возможность полностью реализовать эти преимущества в экспериментах типа возбуждение – зондирование, наиболее широко используемых для исследования динамики ультрабыстрых процессов. Использование диодных линеек вместо CCD (Charge Connected Device) для широкополосной регистрации разностных спектров, позволяет работать при частоте следования 1 кГц (CCD-линейки работают только при частоте до нескольких десятков герц). Это обеспечивает уменьшение времени проведения эксперимента на три порядка по сравнению со временем проведения эксперимента в предыдущей системе.

3. Эксперименты на оборудовании Центра коллективного пользования

Ниже мы попытаемся кратко изложить основные направления начатых и планируемых в ближайшем будущем экспериментов на уникальном спектрометрическом комплексе. Можно связать эти направления с основными исследуемыми объектами.

3.1. Фотоэлектроны

3.1.1. Лазерный фотоэлектронный микроскоп. Схематически фотоэлектронный проекционный микроскоп представляет собой помещенную в вакуумную камеру заостренную иглу с радиусом кривизны r_c , которая прочно удерживается специальным держателем на расстоянии $L = 10$ см от детектора, состоящего из микроканальной пластины и фосфоресцирующего экрана (рис. 4а). К образцу прикладывается напряжение 0–4 кВ и, если это напряжение достаточно велико, имеет место эффективная полевая (тунNELьная) эмиссия электронов с острия иглы. Радиальное электрическое поле направляет эмитированные электроны на детектор, формируя на экране увеличенное изображение иглы. Увеличение K равно $K = L/(br_c)$, где b – численный фактор, равный 1,5–2. При исследовании фотоэлектронного изображения острия потенциал иглы уменьшают до уровня, при котором тунNELьная эмиссия электронов из острия равна нулю, и электроны испускаются исключительно за счет внешнего фотоэффекта в материале иглы. Как и в

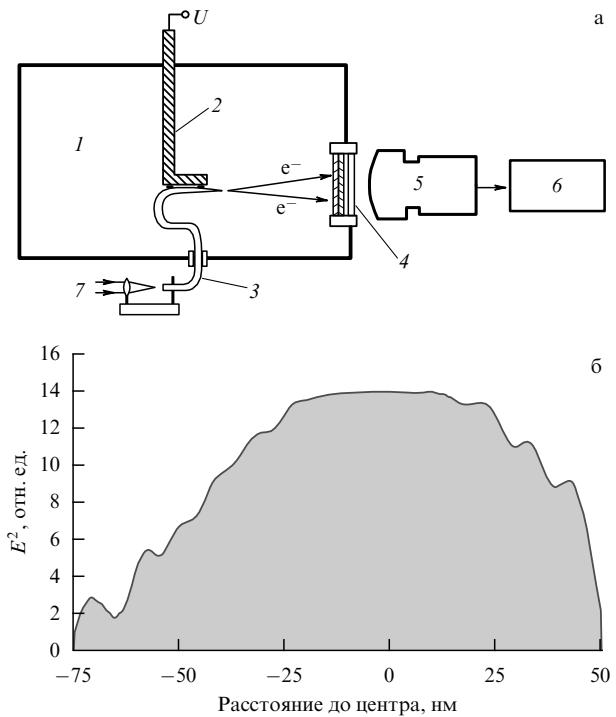


Рис. 4. (а) Схема лазерного фотоэлектронного микроскопа в условиях эксперимента, описанного в разделе 3.1.2: 1 — вакуумная камера, 2 — электрод, 3 — волокно, 4 — детектор, 5 — телевизионная камера, 6 — специализированный процессор "Аргус-50", 7 — лазерное излучение. (б) Распределение квадрата электрического поля света E^2 в субволнистой апертуре.

случае полевой эмиссии, электрическое поле вокруг острия направляет эмитированные фотоэлектроны на детектор, формируя с таким же увеличением фотоэлектронное изображение острия. При облучении сверхбыстрых ($r_c = 20$ нм)nanoострий из различных материалов лазерными импульсами, преобразованными во вторую гармонику (длина волны 410 нм, длительность импульса ≈ 60 фс, частота следования ≈ 76 МГц, энергия в импульсе 0,03–0,3 нДж), наблюдались их фотоэлектронные изображения, при этом получено пространственное разрешение порядка 3 нм [19]. Измеряемый фототок практически не зависел от потенциала острия, но квадратично зависел от интенсивности излучения. Фототок не наблюдался при облучении импульсами первой гармоники фемтосекундного лазера на титанате сапфира (длина волны 820 нм, энергия фотона 1,56 эВ) вплоть до значений интенсивности порядка 10^9 Вт см^{-2} . Описанные экспериментальные наблюдения однозначно указывают на то, что фотоэлектронные изображения игл обусловлены двухфотонной фотоэмиссией, возникающей под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов с энергией квантов 3,02 эВ. Определен коэффициент двухфотонного фотоэффекта для изучаемых материалов. Преимущество использованного подхода по сравнению с другими "классическими" методами измерения внешнего фотоэффекта состоит в возможности получения его локальных значений с пространственным разрешением до 3 нм.

3.1.2. Невозмущающее измерение ближнего поля света. В экспериментах [20] вместо наноиглы использовались заостренные оптические волокна с металлическим напы-

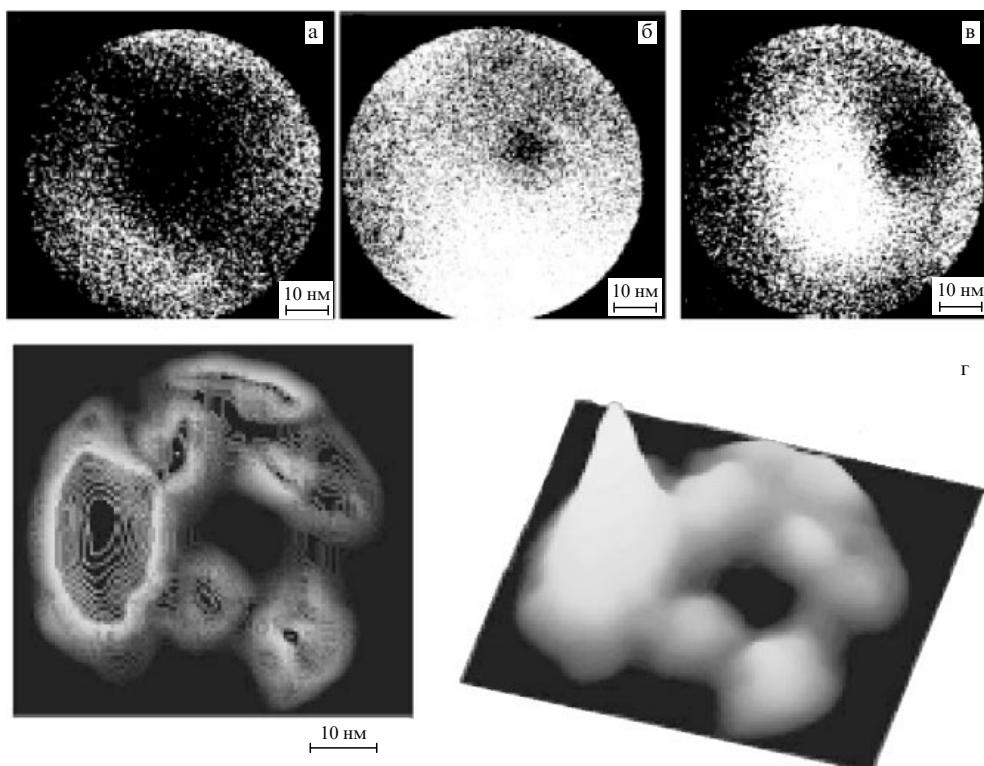


Рис. 5. Фотоэлектронные изображения кварцевого 100-нанометрового капилляра с напыленным на него слоем никеля толщиной (а) 25 нм, (б) 40 нм и (в) с органическим нанокомплексом на поверхности остряя. (г) Изображения того же комплекса при повернутом капилляре. Высота структуры в правой части рис. г соответствует величине фотоэлектронного сигнала.

лением, имеющие на конце волокна прозрачную для света апертуру диаметром 50–200 нм, применяемые в микроскопии ближнего поля. Очевидно, что исследование распределения интенсивности света в субволновой апертуре посредством введения любого датчика в область ближнего поля очень сильно искажает исходное распределение интенсивности. Для невозмущающего измерения использовался двухфотонный фотоэффект, вызываемый в материале острия проходящими через него короткими лазерными импульсами. В этом эксперименте фемтосекундные лазерные импульсы на длине волны 410 нм направлялись не сразу на острие, а вводились через другой конец волокна (см. рис. 4). Средняя мощность на входе в волновод ограничивалась величиной 1–3 мВт, для того чтобы не повредить субволновую апертуру волокна. Интенсивность света на выходе из волокна может быть оценена как $\sim 10^9 \text{ Вт см}^{-2}$. Для получения изображения острия с увеличением 8×10^4 на электрод подавалось напряжение в 400–1200 В. Наблюдалась квадратичная зависимость фототока от мощности лазерного излучения, отражающая двухфотонный характер внешнего фотоэффекта. Эффективность двухфотонного процесса пропорциональна четвертой степени действующего электрического поля света E^4 . На рисунке 4б приведена зависимость от расстояния до центра апертуры ρ квадратного корня от интенсивности фототока, т.е. искомое распределение $E^2(\rho)$.

3.1.3. Визуализация органических нанокомплексов. В эксперименте [21] по фемтосекундной лазерной проекционной микроскопии органических нанокомплексов в качестве острой иглы использовался кварцевый 100-

нанометровый капилляр, на который был напылен слой никеля. Фотоэлектронные изображения двух покрытых никелем капилляров с толщиной напыленного слоя 25 и 40 нм (рис. 5а, б) наблюдались при облучении острия фемтосекундным 400-нанометровым излучением. Внешнее статическое поле, создаваемое при приложении к острию отрицательного потенциала –300 В, уменьшало работу выхода и позволяло осуществить однофотонную электронную эмиссию с металлической поверхности квантом света с $\lambda = 400$ нм. При этом детектируемый фотоэлектронный сигнал зависел линейным образом от энергии лазерного излучения. На следующем этапе покрытый слоем никеля кварцевый капилляр смачивался в растворе молекул красителя C153 в этиловом спирте, а затем высушивался. При облучении этого образца фемтосекундным 400-нанометровым излучением наблюдалась квадратичная зависимость фотоэлектронного тока от энергии лазерного импульса и фотоэлектронное изображение органического нанокомплекса на поверхностиnanoострия с пространственным разрешением на уровне 5 нм (рис. 5в–г).

В настоящее время проводится эксперимент по получению нанолокализованного электронного пучка с фемтосекундной длительностью, который предполагается использовать в опытах по отражению от эманесцентной волны, создаваемой фемтосекундным лазерным импульсом.

3.2. Атомы. Планируемый эксперимент по атомной оптике

Пока эксперименты с атомами находятся в стадии подготовки. Исследования по пространственной локализации атома в поле периодических фемтосекундных

лазерных импульсов планируется провести совместно с лабораторией ИСАНа, руководимой В.И. Балыкиным. Проблема связана с тем, что в "стационарных" световых ловушках потенциал, локализующий атом, оказывает заметное возмущающее воздействие на внутренние и внешние степени свободы атома. Результаты расчета [22] указывают на возможность локализации медленного атома в поле сталкивающихся фемтосекундных импульсов с абсолютной точностью в нанометровом диапазоне. При этом время локализации может быть существенно больше времени жизни атома, связанного с его спонтанным распадом, и в $10^7 - 10^8$ раз превышать время нахождения атома в лазерном поле.

3.3. Молекулы и молекулярные комплексы

3.3.1. Исследование возможности фотодиссоциации молекул при воздействии на обертонные колебания ИК-излучения фемтосекундной длительности. Полученные фемтосекундные импульсы в ближнем ИК-диапазоне дают возможность достичь внутримолекулярной селективности, позволяя воздействовать на колебательные степени свободы молекул в основном электронном состоянии и резонансно возбуждать обертоны или одно из фундаментальных колебаний за времена, меньшие характерных для внутримолекулярного колебательного перераспределения. Это позволяет рассчитывать на осуществление фотохимических превращений в молекуле, селективных по связи или группе связей. В первых экспериментах [23], проведенных совместно с лабораторией Е.А. Рябова (ИСАН), исследовался распад молекул CF_2HCl при перестройке фемтосекундного излучения в области обертонных переходов моды v_1 ($1,3 - 1,8$ мкм), а также на длинах волн $0,4$ и $0,8$ мкм. Энергия фемтосекундных импульсов на выходе параметрического усилителя достигала $50 - 130$ мкДж на длинах волн $1,3 - 1,8$ мкм при длительности импульса ~ 100 фс. Излучение фокусировалось в CF_2HCl при давлении 1 торр. Анализ образующихся продуктов проводился по спектрам ИК-пропускания, регистрируемым до и после облучения.

Проведенные эксперименты показали, что резонансы фемтосекундного излучения с колебательными обертонными переходами на длинах волн $\lambda_{0 \rightarrow 2} = 1,69$ и $\lambda_{2 \rightarrow 4} = 1,82$ мкм практически не влияют на процесс распада CF_2HCl . Было обнаружено образование единственного конечного продукта диссоциации — CF_3H , что существенно отличает результаты диссоциации CF_2HCl при облучении фемтосекундными импульсами от результатов термического пиролиза и диссоциации CF_2HCl под действием инфракрасных или ультрафиолетовых (УФ) лазерных наносекундных импульсов. Отсутствие влияния резонанса фемтосекундного излучения с колебательными обертонными переходами на процесс распада CF_2HCl может быть обусловлено низкой интенсивностью обертонных переходов и большим ангармонизмом колебаний С–Н–связей. По этим причинам сечение последовательных многофотонных переходов весьма мало, и интенсивность излучения должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить возбуждение и диссоциацию молекулы. При интенсивности ~ 100 ТВт см^{-2} основную роль в распаде молекул играет уже полевая ионизация, а вклад многофотонного возбуждения на фоне основного процесса становится незаметным.

В настоящее время, благодаря расширению ИК-спектрального диапазона лазера, начаты эксперименты

по селективному возбуждению молекул на частотах фундаментальных колебаний основных связей.

3.3.2. Исследование динамики и структуры молекулярных комплексов. К наиболее мощным инструментам для этой цели относятся неразрушающие оптические методы, позволяющие сохранить в ходе исследования все функциональные свойства исследуемого материала. Очевидно, что пространственное распределение компонентовnanoструктур, а также взаимная упаковка субъединиц в nanostructuredированном материале играет определяющую роль в свойствах материала в целом. В свою очередь, информацию об этом можно получить, исследуя релаксационные свойства вещества. Нанометровые размеры субъединиц позволяют предполагать, что минимальные времена релаксации возбуждений лежат в фемтосекундном диапазоне. Поэтому фемтосекундная спектроскопия может явиться одним из наиболее адекватных методов исследования и сертификации nanostructuredированных материалов.

Методом фемтосекундного возбуждения–зондирования исследовалась динамика разностных спектров пропускания и отражения в двух типах объектов: периферическом пигмент–белковом комплексе светособирающей антенны LH2 фотосинтетического аппарата пурпурных бактерий *Trs. sibirica* (совместно с Научно-исследовательским институтом физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова) и в гетерофазных nanostructuredтурах фуллерен–металл (совместно с ФИАНом). Метод возбуждения и зондирования в различных его модификациях является основным инструментом исследования фемтосекундной динамики быстрых процессов [9]. Информация получается в виде набора разностных спектров (разность логарифмов нормированных сигналов с возбуждением и без возбуждения) пропускания и/или отражения образца, снятых с фемтосекундной экспозицией в различные моменты времени до и после возбуждения образца фемтосекундным импульсом.

Перенос энергии возбуждения между полосами поглощения комплекса LH2 пурпурных бактерий *Trs. sibirica* при возбуждении 800-нанометровыми фемтосекундными импульсами. Структурной основой фотосинтетического аппарата пурпурных бактерий являются пигмент–белковые комплексы реакционного центра (РЦ) и светособирающей антенны (прицентровый комплекс LH1 и периферический комплекс LH2). Основные полосы поглощения исследованных комплексов LH2 с максимумами при значениях длины волны около 800, 830 и 850 нм обусловлены поглощением одинаковых молекул бактериохлорофилла (БХл), образующих кольцевые структуры с характерным размером порядка нескольких десятков нанометров, отличающиеся друг от друга главным образом количеством и взаимной ориентацией БХл. В нашем случае эти структуры обозначены как B800, B830 и B850. Спектры photoinduced изменений оптического поглощения комплекса LH2 при возбуждении импульсом длительностью 50 фс на длине волны 800 нм представлены на рис. 6 вместе с кинетическими кривыми изменений оптического поглощения при разных длинах волн зондирования в полосах B800, B830 и B850. Несмотря на сильное перекрытие полос и быстрый перенос энергии возбуждения между компонентами

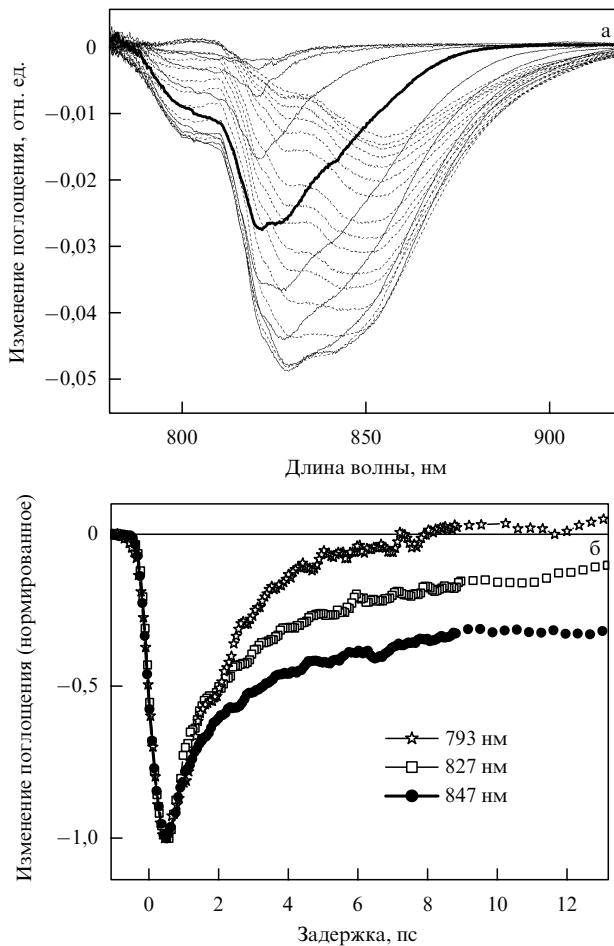


Рис. 6. (а) Спектры фотоиндуцированных изменений оптического поглощения комплекса LH2 бактерий *Trs. sibirica*, полученные при разных задержках зондирующего импульса относительно возбуждающего. Сплошными кривыми показаны спектры, регистрируемые при нарастании выцветания в полосах вплоть до достижения максимального эффекта, а штриховыми кривыми — спектры, регистрируемые затем при уменьшении выцветания. Нулевой момент времени t соответствует совпадению максимумов возбуждающего и зондирующего импульсов. Спектр при $t = 0$ показан жирной сплошной кривой. Шаг задержки 137 фс. (б) Нормированные кинетические кривые фотоиндуцированных изменений оптического поглощения на трех длинах волн вблизи максимумов полос поглощения образца.

комплекса, приведенные кинетические кривые демонстрируют зависимость характера релаксации от структуры объекта. Математическая обработка и моделирование результатов этих экспериментов, проведенные в МГУ, выявили существенное отличие электронной структуры ансамбля молекул БХл в исследованном комплексе от электронной структуры в LH2-комплексах других бактерий.

Сверхбыстрые процессы вnanoструктурах фуллерен–металл. Гетерофазные nanoструктуры C_{60}/Sn формировались в 50–150-нанометровых пленках на тонких кварцевых подложках методом вакуумного напыления из двух отдельных источников для металла и фуллерена. Диагностика образцов, приготовленных таким способом, с помощью рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии, оптических спектров и спектров комбинационного рассеяния показала, что, меняя режим напыления, можно получить пленки, состоящие из 1) полимеров фуллерена, 2) 10-нанометровых нанокри-

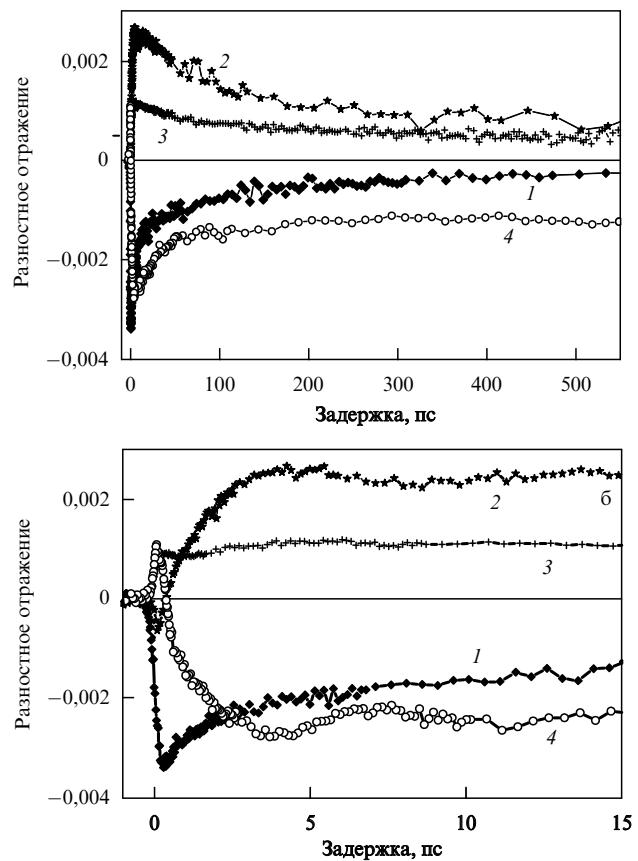


Рис. 7. Динамика изменения разностного отражения $\Delta R/R$ (в единицах оптической плотности) на длине волны 1250 нм для пленок C_{60}/Sn , напыленных в различных режимах, при возбуждении на длине волн 400 нм (см. пояснения в тексте).

сталлитов олова, покрытых анионами фуллерена, 3) ориентированных кристаллитов олова субмикронного размера (практически чисто металлические пленки) и 4) аморфных структур, содержащих фракталы металла.

Кинетические кривые (рис. 7), полученные для четырех перечисленных структур (кривые пронумерованы в соответствии с приведенным выше списком структур), демонстрируют чрезвычайно высокую чувствительность динамики сверхбыстрых фотоиндуцированных процессов в композитных средах к количественному соотношению и пространственной упаковке компонентов. Существенное различие процессов релаксации, наблюдавшихся в образцах с различной геометрией нанокомпозитов, связано с особенностями генерации носителей заряда и переноса заряда от металла к фуллерену и обратно [25].

3.4. Сверхбыстрая динамика в некоторых других структурах

3.4.1. Измерение времен релаксации когерентной поляризации T_2 в конденсированных средах методом фемтосекундной интерференционной спектроскопии. Метод может применяться при малой мощности возбуждения и не осложнен теми трудностями, связанными с появлением паразитного сигнала при близких к нулю временах задержки, которые обычно присущи методу возбуждение–зондирование. В эксперименте [26] импульс с генератора длительностью 20 фс разделялся с помощью интерферометра Майкельсона на два идентичных колли-

неарных импульса с одинаковой интенсивностью и поляризацией, которые направлялись с регулируемой задержкой на образец. При этом в образце индуцировались две когерентные волны поляризации, интерферирующие между собой при времени задержки, сравнимом с T_2 . Полученная интерференционная картина регистрировалась чувствительным детектором. Возможности метода продемонстрированы на двух образцах допированных стекол с существенно различными неоднородными уширениями полосы поглощения (500 и 40 нм). Измерения показали, что для широкополосного образца T_2 не превышает длительности импульса (20 фс), а для узкополосного $T_2 \sim 50$ фс.

3.4.2. Фемтосекундная динамика мод полости наноструктур полупроводник – металл. Моды полости полупроводникового пленки на металле — очень чувствительный инструмент для детектирования сверхбыстрых фотоиндированных процессов на границе металл – полупроводник [27]. Фемтосекундный лазерный импульс вызывает фотоиндированное изменение диэлектрической проницаемости полупроводника и, следовательно, оптической толщины полости, вследствие оптического возбуждения полупроводника и/или проникновения электронов в полупроводник через барьер Шоттки, приводящее к сверхбыстрому фотовольтаическому эффекту. Изменение диэлектрической проницаемости металла под действием фемтосекундного лазерного импульса, приводящее к мгновенному изменению граничных условий полости, дает возможность наблюдать генерацию фотонов в нестационарном резонаторе (динамический эффект Казимира) и проводить прямые измерения динамики нестационарного туннелирования электрона сквозь барьер (туннелирование волнового пакета). Эксперименты ведутся методом возбуждение – зондирование (совместно с лабораториями ИСАНа Е.А. Виноградова и Ю.Е. Лозовика).

Кроме того, проведены первые эксперименты по изучению влияния чирпа фемтосекундных импульсов на процессы генерации когерентных фононов в полуметалах и узкозонных полупроводниках (совместно с Институтом физики твердого тела, г. Черноголовка).

3.5. Эксперименты по фотоиндированной модификации материалов и созданию оптических элементов под действием фемтосекундных импульсов

Фотоиндированные превращения в пленках C₆₀, облучаемых фемтосекундными лазерными импульсами, исследовались в [28]. Обнаружено, что, в отличие от случая непрерывного облучения, при импульсном облучении не наблюдается фотоиндированного дрейфа кислорода внутрь пленки. Это приводит к различию фотопродуктов, возникающих в пленке в том и другом случае.

При интерференции фемтосекундных импульсов в светочувствительных средах получены *ахроматические голограммы*, в которых отсутствует дифракция излучения, связанная с периодической структурой голограммы, и обусловленная ею дисперсия. Начаты эксперименты по созданию таких структур в планарных волноводах, что позволит сформировать двумерные голограммические структуры, являющиеся одномерными зеркалами слож-

ной кривизны, перспективные для создания нового класса ахроматических интегральнооптических элементов (совместно с Научно-технологическим центром уникального приборостроения РАН) [29].

Продолжаются эксперименты по формированию брэгговских решеток в оптических волокнах с помощью фемтосекундных УФ-импульсов (совместно с Научным центром волоконной оптики Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН) [30], по контролируемой модификации поверхности [31]; начаты эксперименты по исследованию самофокусировки фемтосекундных импульсов в прозрачных диэлектриках (совместно с физическим факультетом МГУ), по осуществлению фазового перехода графит – алмаз в камере высокого давления при воздействии фемтосекундных импульсов (совместно с Институтом физики высоких давлений РАН и ФИАНом).

4. Заключение

Ввиду уникального сочетания возможностей фемтосекундного лазерного комплекса ЦКП "Оптико-спектральные исследования" ИСАНа его применение далеко не ограничивается рассмотренными выше направлениями исследований. Более того, возможности комплекса непрерывно расширяются: в ближайшее время выходная энергия импульса возрастет до 2 мДж, а длительность сократится до 30 фс (это фактически предельные параметры для такого класса установок), получено излучение террагерцевого диапазона, которое планируется применить для исследования полупроводников, создаются более чувствительные системы регистрации с охлаждаемыми приемниками излучения, способные работать в ИК-области.

В заключение считаю своим долгом поблагодарить С.А. Асеева, В.О. Компанца, П.Г. Крюкова, В.Б. Лаптева, Ю.А. Матвея, Б.М. Миронова, А.П. Разживина, Е.А. Рябова, С.К. Секацкого, А.М. Смоловича, Н.Ф. Стадорубцева за сотрудничество, а также В.И. Балыкина, Е.А. Виноградова, В.С. Летохова, Ю.Е. Лозовика за стимулирующие обсуждения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 05-02-16857, 05-02-17338, 06-02-16186 и 06-02-16301).

Список литературы

1. Крюков П Г *Квантовая электроника* **31** 95 (2001)
2. Басов Н Г и др. *ЖЭТФ* **57** 1175 (1969)
3. Басов Н Г и др. *Письма в ЖЭТФ* **8** 26 (1968); Basov N et al. *IEEE J. Quantum Electron. QE-4* 864 (1968)
4. Басов Н Г и др., в сб. *Квантовая электроника* Вып. 1 (Под ред. Н Г Басова) (М.: Сов. радио, 1971) с. 4
5. Крюков П Г, Матвеев Ю А, Чекалин С В *Письма в ЖЭТФ* **15** 147 (1972)
6. Басов Н Г и др. *ЖЭТФ* **65** 907 (1973)
7. Жерихин А Н и др. *Квантовая электроника* **1** 956 (1974)
8. Spence D E, Kean P N, Sibbett W *Opt. Lett.* **16** 42 (1991)
9. Летохов В С и др. *Лазерная пикосекундная спектроскопия и фотохимия биомолекул* (Отв. ред. В С Летохов) (М.: Наука, 1987); Жерихин А Н, Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук (Троицк: Институт спектроскопии АН СССР, 1981); Шарков А В, Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук (Троицк: Институт спектроскопии АН СССР, 1981)
10. Матвеев Ю А, Семчишен В А *Квантовая электроника* **6** 848 (1979)
11. Матвеев Ю А, Чекалин С В, Ярцев А П *Письма в ЖЭТФ* **43** 546 (1986); *ДАН СССР* **292** 724 (1987); Chekalin S V et al. *FEBS Lett.* **216** 245 (1987); Chekalin S V, Matveev Yu A, Yartsev A P *Rev.*

- Phys. Appl.* **22** 1761 (1987); Матвеец Ю А и др. *ДАН СССР* **294** 1480 (1987); Матвеец Ю А, Чекалин С В, Ярцев А П *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **53** 1462 (1989)
12. Matveetz Yu A, Chekalin S V, Sharkov A V *J. Opt. Soc. Am. B* **2** 634 (1985); Sharkov A V et al. *Photochem. Photobiol.* **38** 109 (1983); Sharkov A V et al. *Biochim. Biophys. Acta (BBA): Bioenerg.* **808** 94 (1985); Шарков А В и др. *ДАН СССР* **281** 466 (1985)
 13. Chekalin S V et al. *J. Phys. Chem.* **92** 6855 (1988); Козлов А А и др. *Письма в ЖЭТФ* **47** 294 (1988)
 14. Лозовик Ю Е и др. *Письма в ЖЭТФ* **52** 851 (1990); Безель И В и др. *Письма в ЖЭТФ* **59** 376 (1994)
 15. Афанасьева Н И и др. *Оптика и спектроск.* **82** 808 (1997)
 16. Bezel I V et al. *Chem. Phys. Lett.* **218** 475 (1994)
 17. Головлев В В и др. *Письма в ЖЭТФ* **55** 441 (1992)
 18. Chekalin S V et al. *Phys. Rev. Lett.* **67** 3860 (1991); Гершензон М Е и др. *Письма в ЖЭТФ* **52** 1189 (1990); Добряков А Л и др. *Оптика и спектроск.* **76** 975 (1994)
 19. Sekatskii S K et al. *J. Phys. Chem. A* **102** 4148 (1998); Секацкий С К и др. *ЖЭТФ* **115** 1680 (1999); Sekatskii S K et al. *Nonlinear Opt.* **23** 157 (2000)
 20. Sekatskii S K et al. *Appl. Phys. Lett.* **83** 4900 (2003)
 21. Асеев С А и др. *Письма в ЖЭТФ* **80** 645 (2004); Миронов Б Н и др. *ЖЭТФ* **128** 732 (2005)
 22. Балыкин В И *Письма в ЖЭТФ* **81** 268 (2005)
 23. Апатин В М и др. *Письма в ЖЭТФ* **80** 104 (2004); Apatin V M et al. *Chem. Phys. Lett.* **414** 76 (2005)
 24. Разживин А П и др. *Биологические мембранны* **22** 355, 83 (2005); *Квантовая электроника* **35** 107 (2005)
 25. Chekalin S, Kompanets V, Starodubtsev N *Proc. SPIE* **6181** 282 (2005)
 26. Компанец В О, Матвеец Ю А, Чекалин С В *Квантовая электроника* **31** 393 (2001)
 27. Виноградов Е А *УФН* **172** 1371 (2002); Vinogradov E A *Laser Phys.* **15** 954 (2005)
 28. Компанец В О и др. *Письма в ЖЭТФ* **68** 320 (1998)
 29. Дементьев Д А и др. *Письма в ЖЭТФ* **65** 388 (1997); Dement'ev D A et al. *Opt. Commun.* **150** 38 (1998); Aseyev S A et al. *Proc. SPIE* **6181** 274 (2006)
 30. Zagorulko K et al. *Opt. Express* **12** 5996 (2004)
 31. Lozovik Yu E et al. *Laser Phys.* **9** 564 (1999)

PACS numbers: 03.67.-a, 71.35.-y, 76.30.-v

Времяразрешенная ЭПР-спектроскопия неравновесных спиновых систем, создаваемых в ходе спин-зависимых фотофизических и фотохимических процессов в конденсированных средах

К.М. Салихов

1. Введение

В ходе спин-зависимых элементарных актов может формироваться неравновесная поляризация электронных спинов, на несколько порядков превышающая равновесную поляризацию спинов. Физическая природа формирования неравновесной поляризации состоит в следующем. В элементарных фотофизических и фотохимических актах гамильтониан спиновых систем нередко изменяется быстро, в масштабе характерных времен спиновой эволюции, так что спины не следуют адиабатически за изменениями параметров спин-гамильтониана. Например, при разрыве химической связи образуются два свободных радикала, которые наследуют спиновое состояние молекулы. Для таких неадиабатических процессов распад молекулы по отношению к

спинам валентных электронов представляет собой внезапное переключение спин-гамильтониана: большое значение обменного интеграла в молекуле быстро сменяется сравнительно малым значением для двух радикалов на расстоянии, равном сумме их ван-дер-ваальсовых радиусов; одновременно изменяется *g*-фактор неспаренных электронов. Спин-гамильтониан молекулы и спин-гамильтониан двух образовавшихся радикалов не коммутируют, поэтому в момент образования радикальной пары электронные спины радикалов оказываются в нестационарном когерентном состоянии [1]. Аналогичная ситуация возникает при фотоиндуцированном переносе электрона.

Изложенную схему формирования нестационарных состояний спинов можно формально представить так. Обозначим через H_1 и ψ_n спин-гамильтониан и собственные состояния системы до фотопревращения, а через H_2 и φ_p спин-гамильтониан и собственные состояния системы после фотопревращения. Предположим, что фотопревращение происходит в возбужденном состоянии ψ_2 и процесс протекает неадиабатически. В этой ситуации продукты фотопревращения (например пара образовавшихся радикалов при фотораспаде молекул или электрон-дырочная пара при фотопереносе электрона) образуются в начальном состоянии с волновой функцией ψ_2 , которая не является собственной функцией для продуктов, так как спин-гамильтонианы H_1 и H_2 , как правило, не коммутируют. Это начальное состояние можно представить в виде линейной суперпозиции собственных состояний продуктов: $\phi(0) = \psi_2 = \sum c_p \varphi_p$. Дальнейшая эволюция электронных спинов описывается волновой функцией

$$\phi(t) = \sum c_p \exp\left(-\frac{iE_p t}{\hbar}\right) \varphi_p, \quad (1)$$

где E_p — уровни энергии после фотопревращения.

Таким образом, индуцируя импульсом света неадиабатические фотопревращения, можно приготовить ансамбли систем электронных спинов в нестационарных когерентных состояниях.

В парах свободных радикалов или в электрон-дырочных парах эволюция волнового пакета (1) происходит нередко в наносекундном диапазоне времен [1]. Современные методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) дают возможность наблюдать эволюцию нестационарных состояний электронных спинов также с наносекундным разрешением. В экспериментах по ЭПР непосредственно наблюдаемой является дипольная поляризация спинов. При фотопревращении диамагнитных молекул в исходном состоянии ψ_2 электронные спины не поляризованы. Поэтому и в продуктах неадиабатических реакций нельзя сразу наблюдать сигнал ЭПР. Но в результате спиновой динамики формируется наблюдаемая ЭПР-поляризация электронных спинов.

Следует отметить, что в результате элементарных фотоиндуцированных неадиабатических реакций удается приготовить ансамбли электронных спинов в таких начальных состояниях, которые невозможно достичь, если стартовать из состояния термодинамического равновесия. Поэтому для анализа данных по ЭПР, полученных при изучении нестационарных фотоиндуцированных превращений, нельзя непосредственно применять результаты исследований парамагнетиков при термодинамическом равновесии.

2. Разделение зарядов на первичных стадиях фотосинтеза

Пожалуй, самым замечательным примером формирования неравновесной поляризации электронных спинов является поведение спинов электрон-дырочных пар, которые образуются на первичной стадии ассимиляции солнечной энергии фотосинтетическими системами (см., например, [2]). Разделение зарядов происходит в реакционном центре фотосистем: от димера хлорофилла Р в синглетном электронно-возбужденном состоянии электрон переносится за время 5–6 пс на первичный акцептор, молекулу хлорофилла, и затем за время порядка 100 пс — на вторичный акцептор электрона, хинон Q. Эта реакция неадиабатическая, и образовавшаяся электрон-дырочная пара P^+Q^- наследует синглетное спиновое состояние предшественника пары, P^* . Расстояние между электроном и дыркой в этой паре около 3 нм, так что спин-спиновое взаимодействие в частотных единицах составляет порядка 10^7 рад s^{-1} и проявляется эффективно только на временах, больших ~ 10 нс. На временах, меньших 1 нс, данную электрон-дырочную пару можно рассматривать как реализацию пары Эйнштейна – Польского – Розена – Бома (ЭПРБ) [3]. Очень важное свойство ЭПРБ-пары состоит в том, что состояние спинов пары коррелированное, хотя спин-спиновое взаимодействие пренебрежимо мало. Эта корреляция — результат взаимодействия партнеров пары в прошлом, в димере P^* .

Таким образом, на первичной стадии фотосинтеза образуются электрон-дырочные пары в синглетном состоянии:

$$|S\rangle = \frac{|+1/2, -1/2\rangle - |-1/2, +1/2\rangle}{\sqrt{2}}. \quad (2)$$

Синглетное состояние является "темным" для ЭПР-спектроскопии. Регистрация ЭПР становится возможной только после того, как произойдет спиновая динамика или парамагнитная релаксация. ЭПР-спектроскопия разделенных зарядов в реакционном центре фотосинтеза дает необычные результаты [4–7]. Некоторые яркие особенности ЭПР разделенных зарядов в реакционном центре, которые уже обсуждались на научных сессиях ОФН РАН [8], перечисляются ниже.

а) Интенсивность линий ЭПР осциллирует и нарастает со временем, испытывая квантовые биения с частотой синглет-триплетных переходов в электрон-дырочной паре [4, 5, 8].

б) Спектр ЭПР имеет антифазную структуру: одни линии соответствуют поглощению, другие — излучению [8]. Интегральная интенсивность спектра ЭПР равна нулю. Это означает, что спиновая динамика электрон-дырочной пары формирует квадрупольную поляризацию пары электронных спинов, в то время как суммарная дипольная поляризация двух спинов равна нулю.

в) Сигнал первичного спинового эха имеет фазу, которая зависит от селективности возбуждения спинов сверхвысокочастотными (СВЧ) импульсами, которые возбуждают сигнал эха. В случае неселективного возбуждения спинов сигнал первичного спинового эха оказывается сдвинутым на $\pi/2$ по отношению к сигналу эха той же пары спинов после установления теплового равновесия [2, 6, 8].

г) Сигнал первичного спинового эха можно получить с помощью только одного СВЧ-импульса, если

перенос электрона инициирован лазерным импульсом [6, 8]. В этом случае в результате реакции переноса электрона создается пара в состоянии со спиновой когерентностью (2). Поэтому в принципе для формирования сигнала спинового эха нет необходимости в первом СВЧ-импульсе, который призван создавать спины в когерентном состоянии.

Кроме того, были выявлены и другие интересные свойства ансамбля электрон-дырочных пар, рожденных в квантовом запутанном состоянии (1).

д) При достаточно малых значениях амплитуды B_1 СВЧ-поля в спектре ЭПР наблюдаются четыре антифазные линии, которые соответствуют одноквантовым переходам в системе двух спинов $1/2$. С увеличением B_1 линии одноквантовых переходов уширяются, а в центре спектра проявляется линия двухквантового перехода [9]. Линия двухквантового перехода спин-коррелированной пары имеет форму кривой дисперсии, а не поглощения [9]. Это означает, что в спин-коррелированных парах сигналы одноквантового и двухквантового переходов сдвинуты по фазе на 90° .

е) Одним из перспективных методов исследования является оптическое детектирование спектров ЭПР спин-коррелированных электрон-дырочных пар (ОДЭПР) [10]. Суть этого метода состоит в следующем. При рекомбинации пары возможна рекомбинационная люминесценция. Интенсивность этой люминесценции зависит от спиновой динамики в паре, а именно от синглет-триплетных переходов в паре. Если регистрировать изменение интенсивности рекомбинационной флуоресценции или фосфоресценции в зависимости от частоты СВЧ-поля, то можно получить ОДЭПР-спектр пары. В обычном спектре ЭПР линия двухквантового перехода отсутствует, если спины пары не взаимодействуют. В ОДЭПР-спектре спин-коррелированных пар линия двухквантового перехода проявляется и в отсутствие спин-спинового взаимодействия в паре [11, 12]. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены рассчитанные ОДЭПР-спектры для нескольких значений амплитуды B_1 СВЧ-поля. Расчеты проведены для модельной ситуации, в которой спин-спиновое взаимодействие в электрон-дырочной паре считается равным нулю. С ростом B_1 в центре ОДЭПР-спектра электрон-дырочной пары проявляется узкая линия двухквантового перехода. При малых значениях B_1 пикировая интенсивность линии двухквантового перехода в спектре ОДЭПР ведет себя как B_1^4 , а при больших значениях B_1 выходит на плато [12]. Таким образом, в ОДЭПР-спектре электрон-дырочных пар может возникнуть линия двухквантового перехода даже тогда, когда спин-спиновым взаимодействием можно пренебречь. В этой ситуации появление линий двухквантового перехода обусловлено спин-спиновым взаимодействием в прошлом до момента образования пары [12].

Проявления спиновой динамики в электрон-дырочной паре в реакционном центре фотосинтетических систем — только один из примеров особенностей неравновесной поляризации электронных спинов в спин-зависимых фотофизических и фотохимических процессах. Сценарий формирования поляризации состоит в том, что в результате спин-селективного молекулярного процесса образуется спин-коррелированная пара парамагнитных частиц и приготовляется когерентное состояние спинов. Спиновая динамика в спин-коррелированных

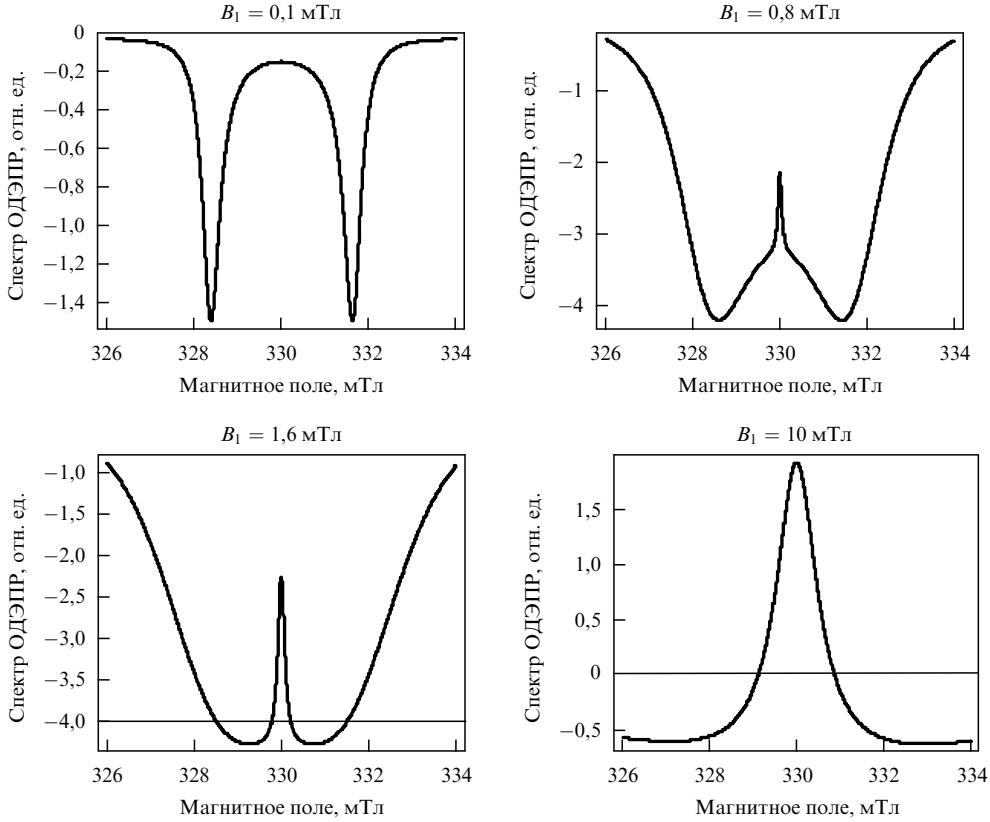


Рис. 1. Рассчитанные при разных значениях индукции B_1 СВЧ-поля ОДЭПР-спектры для модельной системы электрон-дырочных пар. В расчетах пренебрегалось спин-спиновым взаимодействием, а разность g -факторов считалась равной 0,02.

парах создает неравновесную поляризацию электронных спинов, которая характерным образом проявляется в ЭПР-экспериментах.

3. Триплет-триплетная аннигиляция экситонов

Разделение зарядов в реакционном центре является мономолекулярным процессом. Поляризация электронных спинов может происходить также в ходе спин-зависимых бимолекулярных процессов. В качестве примера приведем изученный нами механизм поляризации возбужденных триплетных состояний, индуцированной взаимной аннигиляцией триплетов. Известно [13], что пара взаимодействующих экситонов в молекулярных кристаллах может аннигилировать в результате переноса энергии от одной молекулы пары к другой с образованием синглетного возбужденного состояния. Это приводит к задержанной флуоресценции. Такая аннигиляция триплетов является спин-селективным процессом.

Поляризация состояний со спином $S = 1$ задается поляризационными операторами T_{LM} ($L = 0, 1, 2; -L \leq M \leq L$) [14]. Операторы T_{1M} определяют дипольный момент триплета:

$$\begin{aligned} T_{1,+1} &= -\frac{S_X + iS_Y}{2}, \\ T_{1,0} &= \frac{S_Z}{\sqrt{2}}, \\ T_{1,-1} &= \frac{S_X - iS_Y}{2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Операторы T_{2M} эквивалентны тензору квадрупольного момента Q_{ik}

$$Q_{ik} = \frac{1}{2} \left(S_i S_k + S_k S_i - \frac{4}{3} \delta_{ik} I \right), \quad (4)$$

где $i, k = X, Y, Z$, а I — единичный оператор. Например,

$$T_{20} = \left(\frac{3}{2} \right)^{1/2} Q_{ZZ} = \left(\frac{3}{2} \right)^{1/2} \left(S_Z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right).$$

Среднее значение дипольного момента характеризует интегральную интенсивность спектра ЭПР триплетного состояния. Среднее значение квадрупольного момента характеризует форму спектра ЭПР [15]. Например, если дипольный момент равен нулю, а квадрупольный момент отличен от нуля, то две линии в спектре ЭПР триплета находятся в противофазе: одна линия соответствует поглощению (A, absorption), а другая — излучению (E, emission), т.е. ожидается антифазный спектр ЭПР типа A/E или E/A.

Когда встречаются два триплетных экситона, их суммарный спин может равняться 0, 1 или 2. Триплет-триплетная аннигиляция может произойти только в синглетных парах. В результате, пары триплетов, избежавшие аннигиляции, оказываются обогащенными в состояниях с суммарным спином 1 и 2, т.е. в триплетном и квинтетном состояниях пары соответственно. Обозначим суммарный спиновый момент пары столкнувшихся триплетов А и В как $\mathbf{S} = \mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B$. Сразу после столкновения избежавшие взаимной аннигиляции пары трипле-

тов имеют матрицу плотности

$$\rho(0) = \frac{1}{9}(P_1 + P_2) \equiv \frac{1}{9} \left\{ \frac{2}{3} \mathbf{S}^2 - \frac{1}{12} \mathbf{S}^4 \right\}, \quad (5)$$

где P_1 и P_2 — операторы проектирования в состояния пары триплетов с суммарным спином 1 и 2 соответственно, $P_1 = \mathbf{S}^2(6I - \mathbf{S}^2)/8$, $P_2 = \mathbf{S}^2(\mathbf{S}^2 - 2I)/24$. В состоянии с матрицей плотности (5) пара триплетов оказывается спин-коррелированной. Действительно, среднее значение скалярного произведения спиновых моментов партнеров пары \mathbf{S}_A и \mathbf{S}_B не равно нулю:

$$\langle (\mathbf{S}_A \mathbf{S}_B) \rangle = \text{Tr} \{ \rho(0) (\mathbf{S}_A \mathbf{S}_B) \} = \frac{2}{9}. \quad (6)$$

Последующая спиновая динамика в этих спин-коррелированных парах формирует дипольную и квадрупольную поляризацию каждого из триплетов пары [15]. Спиновая динамика в парах триплетов задается спин-гамильтонианом, который содержит зеемановское взаимодействие триплетов с магнитным полем B_0 , энергию расщепления в нулевом магнитном поле (РНП) и обменное взаимодействие H_{ex} между триплетами:

$$\begin{aligned} H = & \beta g_A \mathbf{B}_0 \mathbf{S}_A + \mathbf{S}_A \hbar D \mathbf{S}_A + \\ & + \beta g_B \mathbf{B}_0 \mathbf{S}_B + \mathbf{S}_B \hbar D \mathbf{S}_B + H_{\text{ex}}, \quad (7) \\ H_{\text{ex}} = & -\hbar J \left(\frac{1}{2} + 2 \mathbf{S}_A \mathbf{S}_B \right), \end{aligned}$$

где $g_{A,B}$ — g -факторы триплетов, D — тензор РНП, J — обменный интеграл взаимодействия между двумя триплетными экситонами в спин-коррелированной паре. Главные значения $-X, -Y, -Z$ тензора D РНП выражаются через параметры D и E : $D = (1/2)(X + Y) - Z$, $E = -(1/2)(X - Y)$. В этой системе суммарный спин пары $\mathbf{S}^2 \equiv (\mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B)^2$ не является интегром движений, так как $[H, \mathbf{S}^2] \neq 0$. Следовательно, спиновая динамика в спин-коррелированных парах триплетов изменяет суммарный спин пары. В итоге изменяется поляризация спинов партнеров пары.

Обсуждаемая спиновая поляризация триплетных экситонов впервые была рассмотрена в [15]. Приведем некоторые результаты, полученные для случая короткоживущих спин-коррелированных пар триплетов. Отличная от нуля проекция $\langle S_B \rangle$ дипольного момента триплетного экситона на направление внешнего магнитного поля появляется в четвертом порядке времени теории возмущений. Дипольная поляризация триплета зависит от ориентации кристалла во внешнем магнитном поле. Например, при ориентации магнитного поля вдоль оси Z тензора РНП получаем

$$\langle S_B \rangle = -\frac{16}{27} J \gamma B_0 E^2 t^4, \quad (8)$$

где t — время жизни спин-коррелированной пары триплетов. Если поле направлено вдоль оси X тензора РНП, то дипольная поляризация равна

$$\langle S_B \rangle = -\frac{4}{27} J \gamma B_0 (D + E)^2 t^4. \quad (9)$$

Отличный от нуля квадрупольный момент триплета появляется уже во втором порядке теории возмуще-

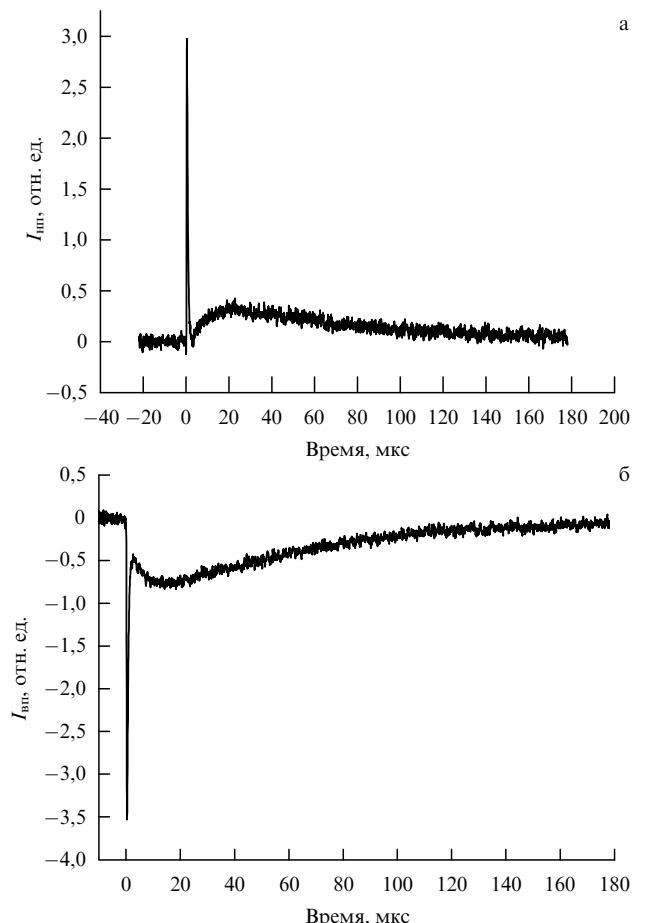


Рис. 2. Временная эволюция низкополевой $I_{\text{ни}}^{\text{л}}$ (а) и высокополевой $I_{\text{ни}}^{\text{в}}$ (б) компонент спектра ЭПР триплетов в кристалле феназин/тетрацианхинодиметан при $T = 300$ К. Магнитное поле B_0 параллельно главной оси X тензора РНП триплетного экситона.

ний:

$$\begin{aligned} \langle Q_{ZZ} \rangle &= -\frac{8}{27} D J t^2, \\ \langle Q_{XX} - Q_{YY} \rangle &= -\frac{8}{9} E J t^2. \end{aligned} \quad (10)$$

Таким образом, в результате взаимной аннигиляции триплетов создаются спин-коррелированные пары триплетов, избежавших взаимной аннигиляции. Спиновая динамика в спин-коррелированных парах трансформирует взаимную упорядоченность спинов пары в дипольную и квадрупольную поляризацию индивидуальных триплетов. Необходимым условием формирования спиновой поляризации, обусловленной триплет-триплетной аннигиляцией, является спин-спиновое взаимодействие между двумя триплетными экситонами в спин-коррелированной паре. Когда расстояние между экситонами увеличивается настолько, что спин-спиновым взаимодействием уже можно пренебречь, формирование спиновой поляризации триплетов прекращается. Но разошедшиеся триплеты сохраняют поляризацию, которая сформировалась за время их встречи и взаимодействия. Проявление этого механизма поляризации спинов было экспериментально доказано при исследовании временной эволюции спектров ЭПР триплетных экситонов в смешанных молекулярных кристаллах [16]. Для иллю-

стриации на рис. 2 приведена временная эволюция интенсивности низкополевой (рис. 2а) и высокополевой (рис. 2б) компонент спектра ЭПР триплетных экситонов в кристалле феназин/тетрацианхинодиметан при $T = -300$ К. Из рисунка 2 видно, что на временах порядка 1 мкс проявляется хорошо известная поляризация электронных спинов триплетных возбужденных состояний, которая возникает из-за спиновой селективности безызлучательного внутримолекулярного синглет-триплетного перехода [17]. А на временах порядка нескольких десятков микросекунд уже проявляется неравновесная поляризация, вызванная бимолекулярным процессом триплет-триплетной аннигиляции. В данном случае наблюдается спектр типа А/Е, что свидетельствует о возникновении неравновесной квадрупольной поляризации.

4. Возможность использования спин-зависимых фотоиндуцированных процессов в квантовом исчислении

Очень интересной представляется возможность использования спин-зависимых элементарных фотоиндуцированных актов в квантовом исчислении. В качестве примера рассмотрим возможность реализации квантовой телепортации состояния электронного спина, используя в качестве квантового канала связи спин-коррелированные электрон-дырочные пары, которые создаются в результате фотоиндуцированного переноса электрона.

Возможность квантовой телепортации была показана в работе [18]. Следуя общей схеме телепортации, изложенной в этой работе, для реализации квантовой телепортации можно использовать следующий протокол [19]. Представим молекулярную систему, которая содержит три характерных кофактора: А, В, С. На первом этапе А восстанавливается и в системе A^-BC спин электрона в анион-радикале A^- с помощью СВЧ-импульсов в резонаторе импульсного спектрометра ЭПР приготавливается в квантовом когерентном состоянии. На втором этапе импульсом света создается спин-коррелированная пара ион-радикалов B^+C^- , в результате чего получаем трехспиновую систему $A^-B^+C^-$. На третьем этапе пара A^-B^+ должна рекомбинировать. Эта рекомбинация является спин- зависимым процессом. Как правило, рекомбинация разрешена для синглетного состояния спинов в паре A^-B^+ . В результате получаем систему ABC^- , в которой спин анион-радикала C^- оказывается в когерентном состоянии, которое связано с когерентным состоянием анион-радикала A^- известным унитарным преобразованием. Таким образом, в соответствии с этим протоколом мы приготавляем электронный спин C^- в когерентном состоянии в результате квантовой телепортации когерентности другого анион-радикала, A^- . Для измерения когерентного состояния C^- можно использовать методы импульсной ЭПР-спектроскопии. Таким образом, для квантовой телепортации можно применить фотохимический процесс для создания спин-коррелированной пары B^+C^- , квантового канала связи, и использовать рекомбинацию A^-B^+ для проекции этой пары в синглетное состояние.

Для реализации описанного протокола квантовой телепортации целесообразно использовать природный фотосинтетический реакционный центр (РЦ) или искусственные модели РЦ. Пара разделенных зарядов P^+Q^- в РЦ является идеальным квантовым каналом для телепор-

тации в системе электронных спинов. Проблема при таком подходе состоит во включении в систему восстановленного A^- — носителя начального квантового состояния. Такая модификация реакционного центра в принципе возможна.

5. Заключение

То, что спины электронов играют важную роль в образовании химических связей, хорошо известно, начиная со времени появления теории Гайтлера – Лондона. Долгое время считалось, что в элементарном химическом акте состояние спинов электронов сохраняется (правило Вигнера). Однако времяразрешенные ЭПР-эксперименты показали, что в ходе элементарного фотохимического или фотофизического акта в конденсированных средах образуются короткоживущие промежуточные состояния — спин-коррелированные пары. Спиновая динамика в этих парах проявляется в необычных свойствах сигнала ЭПР. Изучение спиновой поляризации в ходе фотоиндуцированных процессов стало важной частью нового научного направления — спиновой химии [20]. Можно надеяться, что спин-зависимые фотоиндуцированные процессы найдут применение также в квантовом исчислении.

Автор весьма признателен Д. Штелику (Свободный университет, Берлин) за многолетнее сотрудничество при изучении с помощью времяразрешенного ЭПР разделенных зарядов в реакционном центре фотосинтеза и коллегам из Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского Казанского научного центра РАН В.К. Воронковой, Ю.Е. Кандрашкину, А.Е. Мамбетову, А.Р. Мурсалимову за сотрудничество при исследовании спин-зависимых процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ведущей научной школы НШ 1905.2003.2 и гранта РФФИ № 03-03-32602.

Список литературы

1. Salikhov K M *Chem. Phys. Lett.* **201** 261 (1993)
2. Angererhofer A, Bittl R *Photochem. Photobiol.* **63** 11 (1996)
3. Einstein A, Podolsky B, Rosen N *Phys. Rev.* **47** 777 (1935)
4. Salikhov K M, Bock C, Stehlík D *Appl. Magn. Reson.* **1** 195 (1990)
5. Kothe G et al., in *The Oji Intern. Conf. on Spin Chemistry, Tomakomai, Japan, 15–18 July 1991* (Ed. Y J G'Naya) (Tokyo, 1991) p. 420
6. Salikhov K M, Kandrashev Yu E, Salikhov A K *Appl. Magn. Reson.* **3** 199 (1992)
7. Salikhov K M, Zech S G, Stehlík D *Mol. Phys.* **100** 1311 (2002)
8. (а) Салихов К М УФН **160** (4) 77 (1990); (б) Салихов К М, Кандрашкин Ю Е УФН **166** 207 (1996)
9. Salikhov K M, Zech S, Stehlík D "Spin dynamics and EPR spectra of charge separated states in photosystem 1", in *30th Congress AMPERE on Magnetic Resonance and Related Phenomena, 23–28 July 2000, Lisbon, Portugal*
10. Molin Yu N et al. *J. Phys. Chem.* **84** 1853 (1980)
11. Salikhov K M, Sakaguchi Y, Hayashi H *Chem. Phys.* **220** 355 (1997)
12. Mursalimov L R, Salikhov K M *Appl. Magn. Reson.* **21** 223 (2001)
13. Kepler R G et al. *Phys. Rev. Lett.* **10** 400 (1963)
14. Варшавович Д А, Москалев А Н, Херсонский В К *Квантовая теория углового момента* (М.: Наука, 1975)
15. Salikhov K M *Appl. Magn. Reson.* **26** 135 (2004)
16. Corvaja C et al. *Appl. Magn. Reson.* **28** 181 (2005)
17. Schmidt J *Chem. Phys. Lett.* **14** 411 (1972)
18. Bennett C H, Wiesner S J *Phys. Rev. Lett.* **69** 2881 (1992)
19. Salikhov K M *Proc. SPIE* **5833** 52 (2005)
20. Салихов К М *10 лекций по спиновой химии* (Казань: Унипресс, 2000)

PACS numbers: 01.65.+g, 42.50.-p, 76.30.-v

О роли электронного парамагнитного резонанса в становлении и развитии квантовой электроники: факты и комментарии

А.А. Маненков

1. Введение

В 2004 г. мировым научным сообществом отмечались даты двух важнейших открытий в современной физике: 60-летие электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и 50-летие квантовой электроники (КЭ).

Сейчас мы отмечаем еще одну юбилейную дату — 60-летие Казанского физико-технического института (КФТИ) им. Е.К. Завойского. Упомянутые три юбилейные даты имеют тесную историческую связь. Действительно, открытие ЭПР (Завойский, 1944 г.) и его развитие оказали принципиально важное влияние на становление и развитие квантовой электроники, а КФТИ, носящий имя Е.К. Завойского, является ведущим исследовательским институтом в области ЭПР. Указанная связь и послужила поводом для этого доклада.

В докладе приводится краткий обзор начального периода развития квантовой электроники, включающего формулировку базовых принципов КЭ, создание первого квантового генератора (мазера) на пучке молекул амиака и первых квантовых усилителей на парамагнитных кристаллах (ЭПР-мазеров), создание практических схем ЭПР-мазеров и их применений, переход от ЭПР-мазеров сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона к оптическим квантовым генераторам и усилителям (лазерам). Обсуждается также обратное влияние КЭ на развитие исследований в области ЭПР.

Приводятся некоторые исторические факты, свидетельствующие о сложности восприятия идей ЭПР и КЭ на начальных этапах их развития.

2. Начало квантовой электроники

Начало квантовой электроники обычно относят к 1954 г. — году публикации первых основополагающих работ [1, 2], в которых были сформулированы базовые принципы генерации электромагнитного излучения за счет вынужденного излучения атомных систем при квантовых переходах и создан первый прибор КЭ — молекулярный генератор (впоследствии названный *мазером*) на пучке молекул амиака [2].

Пятидесятилетний юбилей КЭ широко отмечался в России и за рубежом, в частности, на специальном симпозиуме Международной конференции по квантовой электронике (IQEC) и Конференции по лазерам и электрооптике (CLEO) 17 мая 2004 г. (Сан-Франциско, США), на котором были представлены пять докладов, отражающих историю возникновения и развития КЭ:

C.H. Townes "Early history of quantum electronics";

N.F. Ramsey "Early stimulated emission amplification by an inverted nuclear spin population and H-maser";

N. Bloembergen "Historical comments on the pumping of masers and lasers";

A.A. Manenkov "Pages from the history of quantum electronics research in the Soviet Union";
K. Shimoda "Original studies of quantum coherence".

Перечисленные доклады опубликованы в *Journal of Modern Optics* Vol. 52, No. 12, 15 August 2005. К сожалению, этот журнал мало доступен в российских научных библиотеках.

Как известно, инверсия населенностей уровней энергии (по отношению к таковым при термодинамически равновесном распределении) — первый принципиально важный этап на пути создания квантовых усилителей и генераторов. Первые наблюдения инверсии были осуществлены на уровнях ядерных спинов ^7Li в кристалле LiF (Паунд, Парсел, Рамси, 1950–1951 гг.). Однако эти наблюдения не привели к созданию мазеров и даже не были оценены как новый принцип усиления и генерации электромагнитного излучения (обсуждение этих экспериментов содержится в цитируемом выше докладе Рамси [3]).

Революционный скачок в этом направлении был сделан в цитируемых выше работах Басова и Прохорова [1] и Таунса с сотрудниками [2], в которых были сформулированы принципы создания квантовых усилителей и генераторов на молекулярных пучках с использованием сортировки молекул по энергетическим состояниям в неоднородном электрическом поле. Первая успешная реализация квантового генератора на этих принципах была осуществлена на инверсионных уровнях молекул амиака [2].

Следующий важный шаг в развитии КЭ — предложение метода инверсии с помощью вспомогательного излучения (Басов и Прохоров [4], 1955 г.). Суть метода поясняется на схеме трех уровней энергии (рис. 1), в которой вспомогательное электромагнитное излучение с частотой $v_{\text{всп}}$ индуцирует резонансные переходы между нижним и верхним уровнями, производя инверсию населенностей одного из этих уровней и промежуточного уровня, создавая таким образом условия для получения генерации на частоте v_r соответствующего перехода 1 → 2.

Хотя метод вспомогательного излучения (его обычно называют методом электромагнитной накачки) был предложен Басовым и Прохоровым для молекулярных пучков, он оказался универсальным, пригодным для любых атомных систем.

В частности, этот метод оказался очень эффективным для инверсии населенностей спиновых уровней парамагнитных ионов в кристаллах и создания на их основе квантовых усилителей — ЭПР-мазеров (Бломберген [5], 1956 г.). Первые успешные реализации ЭПР-мазеров были осуществлены в 1957–1958 гг. В них эффект квантового усиления был получен на переходах уровней



Рис. 1. Иллюстрация метода инверсии населенностей уровней с помощью вспомогательного излучения (накачки). $v_{\text{всп}}$ — частота вспомогательного излучения, v_r — частота сигнала, на которой может быть получена генерация.

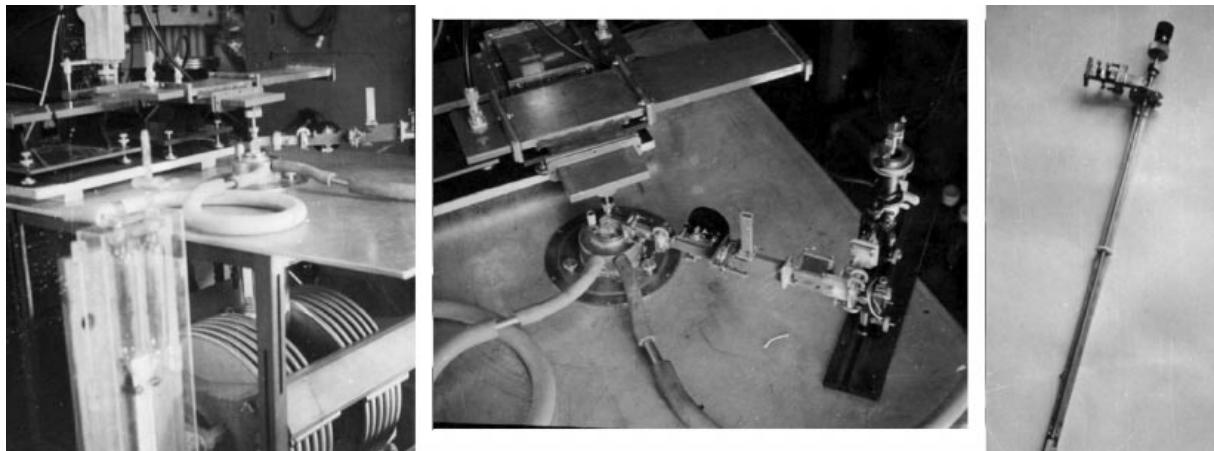


Рис. 2. ЭПР-мазер дециметрового диапазона, созданный в ФИАНе в 1958 г. Общий вид (слева) и фрагменты: в центре — сигнальный волновод на $\lambda_c = 15$ см и генератор накачки на $\lambda_n = 2,21$ см, справа — двухчастотный резонатор на частоты сигнала и накачки с подводящими волноводными линиями (коаксиальная линия — для сигнала, прямоугольный волновод — для накачки).

энергии примесных парамагнитных ионов Gd^{3+} в этилсульфате [6], Cr^{3+} в цианиде [7, 8] и Cr^{3+} в корунде (рубине) [9].

Следует отметить, что сама идея использования спиновых уровней парамагнитных ионов в кристаллах для создания мазеров, их успешная реализация и дальнейшее развитие опирались на значительный прогресс в ЭПР-спектроскопии. Так, наше предложение рубина в качестве активного вещества мазеров (Маненков, Прокторов [10], 1956 г.) было основано на исследованиях ЭПР в рубине [11, 12].

В дальнейшем были выполнены исследования других кристаллов с примесями парамагнитных ионов (Cr^{3+} , Fe^{3+} в рутиле и вольфраматах, Gd^{3+} во флюорите и др.) как активных материалов мазеров (обзор этих исследований см. в монографии [13]).

Исследования показали, что рубин — наиболее эффективный материал для мазеров. Он обладает уникальным сочетанием свойств: спектральных, релаксационных, диэлектрических, теплофизических, механических.

На рубине созданы мазеры в дециметровом, сантиметровом и миллиметровом диапазонах длин волн.

Один из первых лабораторных макетов рубинового мазера дециметрового диапазона, созданных в Лаборатории колебаний Физического института им. П.Н. Лебедева РАН в 1958 г., демонстрируется на рис. 2.

3. Применения ЭПР-мазеров

Мазеры как усилители электромагнитного излучения обладают предельно низкими собственными шумами (которые обусловлены спонтанным излучением в квантовой системе и тепловым излучением подводящих трактов) [13]. По этой причине ЭПР-мазеры сразу же после их лабораторной реализации стали привлекательными для практических применений в качестве высокочувствительных приемников излучения в СВЧ-диапазоне в различных областях. В 1960–1970-х годах в ряде научно-исследовательских организаций СССР была разработана серия мазеров, нашедших практические применения в радиоастрономии и дальней космической связи [14] (работа удостоена Государственной премии СССР 1976 года). В частности, с применением ЭПР-

мазеров осуществлены уникальные эксперименты в исследованиях космического пространства.

Так, детальные исследования излучения галактического водорода на длине волны 21 см и открытие новых линий излучения высоковозбужденных атомов водорода в 8-миллиметровом диапазоне длин волн (Сороченко и др. [15], 1969 г.) дали ценные данные о распределении и характеристиках (температура, плотность, динамика) водорода в Галактике.

Наблюдение мазерного излучения из космического пространства на длине волны 1,35 см (Матвиенко и др. [16–18], 1986 г., после открытия Таунсом и др. [19], 1969 г.) представило очень интересные данные о содержании воды в некоторых космических источниках.

Использование ЭПР-мазерных усилителей в планетной радиолокации позволило получить новые данные о характеристиках планет Меркурий, Венера, Марс, Юпитер (Котельников и др. [20], 1962–1964 гг.).

4. Влияние работ по ЭПР-мазерам на развитие исследований в области электронного парамагнитного резонанса

Как отмечалось в разделе 2, работы по ЭПР-мазерам опирались на прогресс, достигнутый в ЭПР-спектроскопии. В свою очередь, эти работы имели и положительную обратную связь: они стимулировали дальнейшие исследования в области ЭПР.

Так, поисковые исследования новых кристаллов, которые могут быть использованы в качестве активных веществ мазеров в различных диапазонах длин волн, стимулировали развитие ЭПР-спектроскопии кристаллов. Изучение физических процессов в ЭПР-мазерах (инверсия населенностей уровней энергии, эффекты насыщения, переходные процессы и т.п.) способствовало развитию исследований релаксационных процессов в примесных парамагнитных кристаллах.

Эти исследования привели к ряду фундаментальных результатов в ЭПР-спектроскопии и физике релаксационных явлений.

Была изучена тонкая и сверхтонкая структура спектров ЭПР в кристаллах различных классов, выяснены механизмы уширения линий ЭПР, открыты новые

процессы в спин-решеточной и спин-спиновой релаксации.

Особенно следует отметить здесь результаты исследований релаксационных процессов в многоуровневых системах, играющих, как отмечалось в разделе 2, принципиальную роль в физике мазеров: они определяют возможность достижения инверсии населенности уровней энергии, процессы насыщения и переходные процессы в усилителях и генераторах.

Так, были обнаружены и исследованы особенности спин-решеточной релаксации в многоуровневых системах: резонансные процессы релаксации через промежуточные уровни [21, 22]. Такие процессы являются характерными для многоуровневых систем и наблюдаются при низких температурах во многих кристаллах, содержащих парамагнитные ионы элементов групп железа и редких земель.

Были даны различные трактовки таких процессов, как резонансный двухступенчатый процесс (Орбах [21], 1961 г.), как процесс рамановского типа (Аминов [24], 1962 г.) и как частный случай прямого процесса (Маненков и Прохоров [23], 1962 г.). Последняя из упомянутых трактовок общепринята как корректная. Суть ее на примере трехуровневой спиновой системы поясняется на рис. 3, на котором волнистыми линиями изображены релаксационные переходы между соответствующими уровнями энергии, обусловленные спин-фононными взаимодействиями.

Кинетический анализ релаксации населенности уровней в такой системе показывает [23], что в общем случае она имеет сложный (неэкспоненциальный) характер, зависящий от вероятностей всех переходов.

Однако в частных случаях соотношения между вероятностями релаксации населенности может иметь одноэкспоненциальный характер. Например, если вероятности релаксационных переходов между двумя нижними уровнями 1 и 2 значительно меньше таковых между другими парами уровней ($w_{12}, w_{21} \ll w_{23}, w_{32}, w_{13}, w_{31}$), то релаксация будет осуществляться через верхний уровень 3. В другом случае, когда вероятности прямых релаксационных переходов между верхними уровнями 2 и 3 значительно меньше таковых между другими парами уровней ($w_{23}, w_{32} \ll w_{12}, w_{21}, w_{13}, w_{12}$), релаксация населенности уровней 2 и 3 будет осуществляться через нижний уровень 1.

В исследованиях спин-спиновой релаксации были обнаружены разнообразные процессы многоспиновой кроссрелаксации, обусловленные спин-спиновыми взаим-

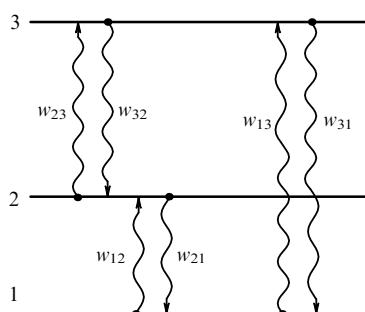


Рис. 3. Трехуровневая спиновая система. Волнистые линии — переходы, обусловленные спин-решеточными взаимодействиями с вероятностями w_{ik} ($i, k = 1, 2, 3$).

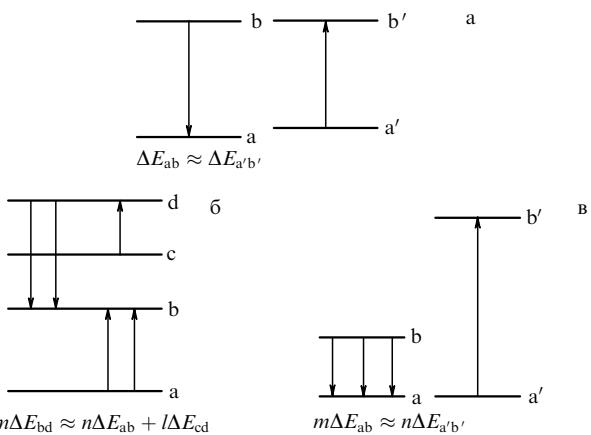


Рис. 4. Кроссрелаксация в многоуровневых спиновых системах. Стрелками указаны переходы, обусловленные спин-спиновыми взаимодействиями при резонансной (а), комбинационной (б) и гармонической (в) кроссрелаксации. m, n, l — числа спинов, участвующих в соответствующих кроссрелаксационных процессах. В случае рис. б $m = 2, n = 2, l = 1$; в случае рис. в $m = 3, n = 1$.

модействиями: резонансные, гармонические, комбинационные [25]. Рисунок 4 иллюстрирует такие процессы.

Если разности энергий между парами уровней a, b и a', b' удовлетворяют условию $\Delta E_{ab} \approx \Delta E_{a'b'}$, то вследствие спин-спиновых взаимодействий в такой системе происходит резонансный обмен энергией между указанными парами уровней (резонансная кроссрелаксация).

При других соотношениях энергий уровней, $m \Delta E_{ab} \approx n \Delta E_{a'b'}$ или $m \Delta E_{bd} \approx n \Delta E_{ab} + l \Delta E_{cd}$, где m, n, l — числа спинов, участвующих в соответствующих процессах, может происходить соответственно гармоническая или комбинационная кроссрелаксация.

Процессы кроссрелаксации проявляются при достаточно высоких концентрациях парамагнитных ионов, при которых спин-спиновые взаимодействия существенны, и оказывают значительное влияние (как положительное, так и негативное) на возможность и степень инверсии населенности уровней энергии и, следовательно, на эффективность квантовых усилителей и генераторов.

Отметим при этом, что значимость роли процессов кроссрелаксации в равной степени относится как к ЭПР-мазерам, так и к оптическим квантовым усилителям и генераторам (лазерам), в которых в качестве активных сред используются примесные ионные кристаллы. В связи с этим заметим, что в оптических средах процессы кроссрелаксации изучены недостаточно. Особенно это относится к процессам комбинационного типа. Автору не известны работы, в которых бы сообщалось о наблюдении таких процессов в оптическом диапазоне, хотя в СВЧ-диапазоне они, как отмечалось выше, определенно обнаружены (в системе спиновых уровней ионов Cr^{3+} в рубине [25]).

5. От ЭПР-мазеров к лазерам

Успешное развитие ЭПР-мазеров СВЧ-диапазона стимулировало продвижение принципов квантовой электроники в область более коротких волн. Тот факт, что первый мазер оптического диапазона (лазер) был реализован (Мейман [26], 1960 г.) на кристалле рубина, неслучайен. Действительно, к тому времени была хорошо

развита физика СВЧ-мазеров на рубине и детально изучены оптические спектры поглощения и люминесценции рубина [27]. Отметим при этом подобие структуры уровней основного и возбужденного состояний ионов Cr^{3+} в рубине, определяющих спектры ЭПР в СВЧ-диапазоне и оптические спектры соответственно.

Кроме того, ко времени создания первого лазера была выполнена очень важная работа, также стимулировавшая создание мазеров коротковолнового диапазона: предложен резонатор открытого типа (двуухзеркальный дисковый резонатор) для молекулярного усилителя и генератора (мазера) на субмиллиметровых волнах (Прохоров [28], 1958 г.). Первые экспериментальные исследования дискового резонатора (в миллиметровом диапазоне волн) показали, что в резонаторах открытого типа может быть получена высокая добротность.

Успешная реализация первого лазера на рубине привела к бурному развитию КЭ: начались интенсивные исследования по созданию твердотельных лазеров на примесных кристаллах и стеклах, создание лазеров на активных средах различных типов (атомные и молекулярные газы, полупроводники, жидкости и др.).

Следует отметить, что исследования ЭПР и ЭПР-мазеров во многом определили исследования по физике твердотельных лазеров в таких важных направлениях, как спектроскопия примесных ионов в кристаллах, развитие методов выращивания крупных оптически однородных кристаллов для лазеров, исследование режимов генерации в лазерах (переходные процессы и др.). Отметим особую роль рубина в этих исследованиях. Рубин является базовым материалом КЭ: на нем сделаны высокоэффективные мазеры СВЧ и лазеры. Физические процессы в рубиновых мазерах и лазерах наиболее полно изучены и являются модельными для твердотельных мазеров и лазеров на других кристаллах.

6. Из истории электронного парамагнитного резонанса и квантовой электроники

В истории ЭПР и квантовой электроники много эпизодов и явлений (характерных, впрочем, и для других областей науки), свидетельствующих о сложных путях развития научных идей и их признания в научных сообществах. Здесь я приведу несколько эпизодов, рассказы о которых я слышал из уст самих авторов открытий ЭПР и КЭ.

Из рассказа Е.К. Завойского

Открытие явления ЭПР Е.К. Завойским состоялось в 1944 г. в лаборатории Казанского государственного университета. Первые результаты наблюдения резонансного поглощения электромагнитного излучения в парамагнитных веществах вызвали недоверие и скептицизм со стороны коллег — сотрудников кафедры физики. Чтобы убедить их в резонансном характере поглощения и значительности эффекта, Евгений Константинович проводил следующий демонстрационный эксперимент. Сигнал с выхода усилителя, регистрирующий эффект поглощения в исследуемом веществе, через усилитель мощности подавался на вход звукового электромагнитного динамика, установленного вдали от экспериментальной установки (в коридоре здания). При вариации магнитного поля электромагнита, в котором находилась поглощающая ячейка ЭПР-спектрометра, в динамике

возникал сильный звуковой сигнал, когда величина магнитного поля соответствовала условию электронного парамагнитного резонанса.

Е.К. Завойский рассказывал также, что некоторые учёные, даже такие крупные физики, как Л.Д. Ландау, недооценивали его опыты и не признавали их за выдающееся научное открытие. Такая недооценка — одна из причин того, что открытие ЭПР не было удостоено Нобелевской премии (хотя были неоднократные представления).

Из рассказа А.М. Прохорова

"Когда мы с Басовым рассказывали об идеях молекулярного генератора, некоторые комментировали их словами: «У вас крыша поехала»".

Из выступления Е.Л. Фейнберга

Евгений Львович, выступая на заседании Ученого совета ФИАН по поводу доклада А.М. Прохорова об идеях генерации электромагнитного излучения с использованием вынужденного излучения атомов, сказал: "Тут нет ничего принципиально нового: вынужденное излучение было предсказано Эйнштейном".

Из рассказа Ч. Таунса

Идеи квантовой электроники не сразу были восприняты и оценены даже такими выдающимися учёными как Нильс Бор и фон Нейман. Вот что рассказал Чарльз Таунс о первой реакции этих учёных [30]. Когда Ч. Таунс сообщил Н. Бору об идеи квантового генератора, Бор отозвался: "You must be misunderstanding something"¹. Аналогично отреагировал сначала на эту идею и фон Нейман: "Oh, no, that can't be right. You must be misunderstanding something"². Но через пятнадцать минут вернулся и сказал: "Hey, you are right"³.



Рис. 5. Пионеры ЭПР: Е.К. Завойский (в центре), С.А. Альтшулер (слева) и Б.М. Козырев (1968 г.).

¹ "Вы, должно быть, что-то неправильно понимаете".

² "О, нет, это не может быть правильным. Вы, должно быть, что-то неправильно понимаете".

³ "А Вы, пожалуй, правы".



Рис. 6. Пионеры квантовой электроники (слева направо): А.М. Прохоров, Ч. Таунс и Н.Г. Басов (1965 г.).

В связи с этой реакцией на новые идеи Таунс приводит следующие комментарии Артура Кларка:

"People go through four stages before revolutionary development :

- 1) It's nonsense, don't waste my time.
- 2) It's interesting , but not important.
- 3) I always said it was a good idea.
- 4) I thought of it first"⁴.

Эти высказывания не нуждаются, кажется, в комментариях.

Вместо заключения приведу две исторические фотографии пионеров — первооткрывателей парамагнитного резонанса и квантовой электроники (рис. 5, 6).

Список литературы

1. Басов Н Г, Прохоров А М ЖЭТФ **27** 431 (1954)
2. Gordon J P, Zeiger H J, Townes C H Phys. Rev. **95** 282 (1954)
3. Ramsey N F J. Mod. Optics **52** 1647 (2005)
4. Басов Н Г, Прохоров А М ЖЭТФ **28** 249 (1955)
5. Bloembergen N Phys. Rev. **104** 324 (1956)
6. Scovil H E D, Feher G, Seidel H Phys. Rev. **105** 762 (1957)
7. Culver W H Science **126** 810 (1957)
8. McWorter A L, Meyer J W, Strum P D Phys. Rev. **108** 1642 (1957)
9. Зверев Г М и др. ЖЭТФ **34** 1660 (1958)
10. Prokhorov A M, Manenkov A A, in *High Power Lasers: Science and Engineering* (NATO ASI Ser., Partnership Sub-Series 3, Vol. 7, Eds R Kossowsky, M Jelínek, R F Walter) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1966) p. 585
11. Маненков А А. Прохоров А М ЖЭТФ **28** 762 (1955)
12. Маненков А А, Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (М.: Физический институт им. П.Н. Лебедева АН СССР, 1955)
13. Карлов Н В, Маненков А А *Квантовые усилители* (Итоги науки. Сер. Радиофизика. 1964–1965 гг., Под ред. А М Прохорова) (М.: ВИНТИИ, 1966)
14. Маненков А А, Штейншлейгер В Б "Квантовые усилители и их использование в радиоприемных системах дальней космической связи и радиоастрономии", в сб. *Ежегодник Большой Советской энциклопедии* Вып. 21 (Гл. ред. С М Ковалев) (М.: Сов. энциклопедия, 1977) с. 566
15. Gordon M A, Sorochenko R L *Radio Recombination Lines: Their Physics and Astronomical Applications* (Astrophys. and Space Library, Vol. 282) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2002)
16. Матвиенко Л И и др. Письма в Астрон. журн. **6** 662 (1980)
17. Гуфрида Т С и др. Письма в Астроном. журн. **7** 358 (1981)
18. Матвиенко Л С и др. Письма в Астрон. журн. **14** 468 (1988)
19. Cheung A C et al. Nature **221** 626 (1969)
20. Котельников В А и др., в кн. *Проблемы современной радиотехники и электроники* (Под ред. В А Котельникова) (М.: Наука, 1980)
21. Fin C B, Orbach R, Wolf W P Proc. Phys. Soc. **77** 261 (1961)
22. Маненков А А, Миляев В А, Прохоров А М ФТТ **4** 388 (1962)
23. Маненков А А, Прохоров А М ЖЭТФ **42** 1371 (1962)
24. Аминов Л К ЖЭТФ **42** 783 (1962)
25. Маненков А А, Прохоров А М ЖЭТФ **42** 75 (1962)
26. Maiman T H Nature **187** 493 (1960)
27. Sugano S, Tanabe Y J. Phys. Soc. Jpn. **13** 880 (1958)
28. Прохоров А М ЖЭТФ **34** 1658 (1958)
29. Барчуков А И, Прохоров А М *Радиотехника и электроника* **4** 2094 (1959)
30. Townes C H J. Mod. Optics **52** 1637 (2005)

PACS numbers: 75.10.Pq, **76.50+g**

Моды магнитного резонанса в спин-щелевых магнетиках

А.И. Смирнов

В некоторых диэлектрических кристаллах с антиферромагнитным обменным взаимодействием магнитное упорядочение проекций спиновых моментов отсутствует даже при приближении температуры к абсолютному нулю. Такие кристаллы получили название коллективных парамагнетиков или спиновых жидкостей. Примерами магнитных структур, демонстрирующих устойчивое по отношению к возмущениям спин-жидкостное основное состояние, являются квазиодномерные антиферромагнетики, содержащие цепочки спинов $S = 1$ (халдейновские магнетики) [1, 2], цепочки спинов $S = 1/2$ с альтернированным обменом (обменный интеграл принимает поочередно значения $J \pm \delta$), в том числе спин-пайерлсовские магнетики [3], различные димерные спиновые структуры [4], а также так называемые спиновые лестницы [5].

Спин-жидкостные состояния синглетны и могут быть устойчивыми или неустойчивыми относительно перехода в упорядоченное состояние под действием слабых возмущений. Например, кристаллы с регулярными цепочками спинов $S = 1/2$ упорядочиваются под действием сколь угодно слабого межцепочечного обмена при температуре порядка $\sqrt{J\delta}/k_B$, где J и δ — внутрицепочечный и межцепочечный обменные интегралы. В указанных выше примерах устойчивых спин-жидкостных систем имеется энергетическая щель (так называемая спиновая щель), которая отделяет основное синглетное состояние от возбужденных магнитных состояний. Устойчивость сохраняется до тех пор, пока энергия возмущения в расчете на один магнитный ион меньше, чем некоторая величина порядка спиновой щели. В халдейновском магнетике спиновая щель Δ имеет обменное происхождение и равна $0,41J$ [2], в альтернированной цепочке спинов $S = 1/2$ спиновая щель определяется альтернированием и равна $1,637\delta$ [3].

Существование спин-жидкостных основных состояний является чисто квантовым эффектом, эти состояния не имеют классических аналогов, в отличие от состояний антиферромагнетиков и ферромагнетиков, для которых

⁴ "Люди проходят до революционного скачка через четыре стадии: 1) Это чепуха, не тратьте мое время. 2) Это интересно, но не важно. 3) Я всегда говорил, что это хорошая идея. 4) Я придумал это первым".

многие свойства могут быть получены в приближении молекулярного поля. Восприимчивость спин-жидкостного магнетика при охлаждении ниже температуры, соответствующей спиновой щели, обращается в нуль, так как щелевые магнитные возбуждения "вымерзают". Это обстоятельство приводит к тому, что магнитный отклик изолированных магнитных дефектов хорошо заметен на фоне немагнитной спин-щелевой матрицы, а магнитные возбуждения при низких температурах существуют в виде разреженного газа.

В данном сообщении рассматривается магнитный резонанс коллективных, коррелированных обменным взаимодействием состояний, образующихся в спин-щелевых магнетиках при введении дефектов или при термическом активировании возбуждений.

Ранее, в работах [6, 7] мы сообщали о формировании специфических кластеров вблизи примесных немагнитных ионов, введенных в спин-щелевую матрицу и замещающих магнитные ионы. В этом коллективном состоянии ненулевые средние проекции спинов восстанавливаются вблизи примесного иона и образуют наноскопические области локального антиферромагнитного порядка, обладающие собственным магнитным моментом и спином, который, как следует из теории и экспериментов, оказывается равным $S = 1/2$, в том числе для халдейновских цепочек, состоящих из ионов со спином $S = 1$. Опишем теперь исследование динамических коллективных состояний и их взаимодействий с наноскопическими кластерами.

Возбуждения в коррелированных обменным взаимодействием спиновых цепочках должны обладать эффективным спином $S_{\text{eff}} = 1$, поскольку соответствуют изменению проекции спина на единицу. Таким образом, переходы между спиновыми подуровнями этих триплетных возбуждений должны испытывать влияние кристал-

лического поля и расщепляться им по такой же схеме, по какой расщепляются спиновые подуровни изолированного магнитного иона со спином $S = 1$. Условием наблюдения такого расщепления является изолированность этих возбуждений друг от друга, которая обеспечивается здесь, в условиях концентрированного магнетика, "вымерзанием" магнитных возбуждений вследствие существования спиновой щели. Рисунок 1 показывает увеличение магнитно-резонансного поглощения керамических образцов халдейновского магнетика $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ в области магнитных полей, удаленной от резонансного поля описанных выше дефектов (соответствующего g -фактору 2,0), а также поглощение в нулевом поле на частоте около 100 ГГц, которое свидетельствует о сдвиге частоты парамагнитного резонанса за счет взаимодействия эффективного спина триплетного возбуждения с кристаллическим полем. Эти результаты работы [8], обнаружающие ненулевую частоту магнитного резонанса термоактивированных возбуждений в нулевом поле, свидетельствуют об эффективном спине $S = 1$ триплетных возбуждений в халдейновском магнетике. Благодаря спин-щелевому коллективному состоянию в этой концентрированной магнитной системе реализуется ситуация, в которой газ магнитных триплетных возбуждений является разреженным и при этом триплетные возбуждения взаимодействуют с кристаллическим полем как изолированные спины. Это, в свою очередь, приводит к наблюдению спектра магнитного резонанса, аналогичного спектру отдельных спинов в кристаллическом окружении. Отметим, что магнитные объекты с эффективным спином $S = 1/2$ не имеют расщепления спиновых подуровней в кристаллическом поле. Возникновение указанного поглощения при нагревании указывает на то, что оно обусловлено магнитными возбуждениями, обладаю-

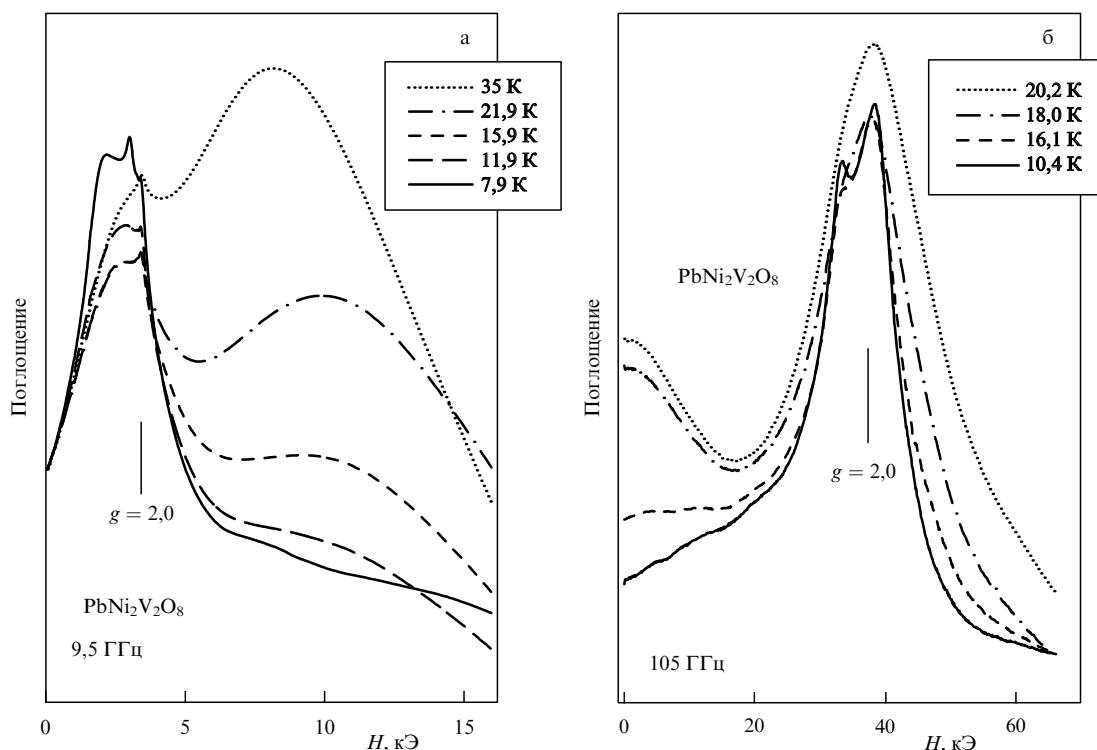


Рис. 1. Поглощение на частотах 9 ГГц (а) и 105 ГГц (б) в зависимости от магнитного поля в керамических образцах $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [8].

щими энергетической щелью; по данным нейтронографического исследования [9] эта щель составляет примерно 25 К. При температурах, превышающих указанное значение, коррелированное халдейновское состояние разрушается и сигнал магнитного резонанса превращается в обычный сигнал концентрированного парамагнетика, в котором вследствие обменного сужения спектр магнитного резонанса состоит из одной линии с $g = 2,0$. Теоретический расчет [10] расщепления спиновой щели кристаллическим полем в халдейновском магнетике дает величину $2D$, где D — константа одноионной анизотропии. Величина этого расщепления зависит также от волнового вектора триплетных возбуждений: она должна уменьшаться при удалении волнового вектора от границы зоны Бриллюэна, в которой частота триплетных возбуждений минимальна [2]. Подгонка наблюдаемых при температуре 16 К спектров поглощения приводит к величине расщепления 86 ГГц. При меньшей температуре сигнал магнитного резонанса термоактивированных возбуждений не удается надежно зафиксировать, поэтому указанное значение расщепления не обязательно должно относиться ко дну спектра возбуждений, возможно, что мы наблюдаем здесь переходы между спиновыми подуровнями целой группы возбуждений в некоторой области \mathbf{k} -пространства.

В образцах $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$, в которых за счет допирования возникают обрывы спиновых цепочек, мы можем проследить за взаимодействием распространяющихся триплетных возбуждений со спиновыми кластерами, образующимися вблизи обрывов цепочек [7]. Для этого мы изучили сигналы магнитного резонанса кластеров и триплетов в образцах с различными концентрациями примесей. Температурная зависимость резонансного поля для образцов с различными концентрациями примесей из работы [11] приведена на рис. 2. В образцах с низкой концентрацией дефектов наблюдаются хорошо разделенные резонансная линия дефектов и термоактивированная линия возбуждений. В образцах с содержанием примесей более 1 % наблюдается одна коллективная мода спинового резонанса дефектов и триплетных возбуждений. Указанная "гибридная" мода магнитного

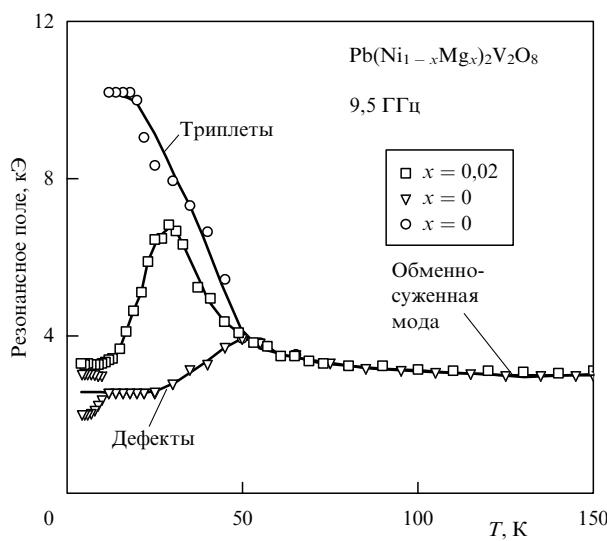


Рис. 2. Зависимость поля магнитного резонанса от температуры для образцов $\text{Pb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{V}_2\text{O}_8$ [8].

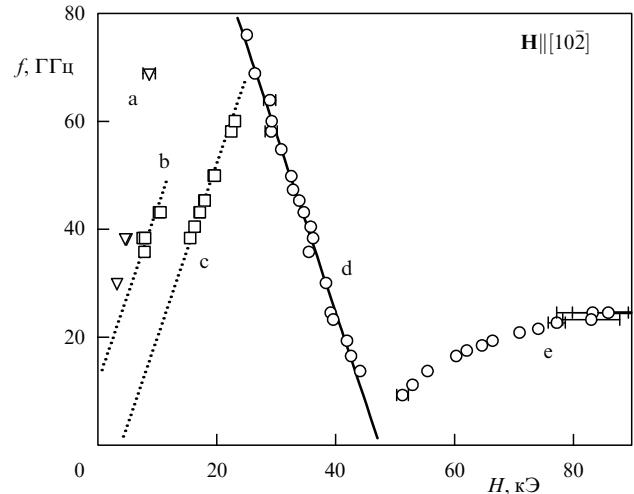


Рис. 3. Спектр магнитного резонанса димерного магнетика TiCuCl_3 при температуре $T = 1,5$ К [13].

резонанса имеет промежуточную по отношению к резонансу кластеров и резонансу триплетных возбуждений частоту. Центр тяжести этой резонансной линии смещается при повышении температуры в сторону триплетной моды. Это смещение происходит как следствие обменного сужения [12] при увеличении чисел заполнения триплетных возбуждений.

Эффект взаимодействия триплетных возбуждений спин-щелевых систем с кристаллическим полем и зависимость параметров этого резонанса от температуры удобнее наблюдать на монокристаллических образцах. Рисунок 3 [13] показывает спектр магнитного резонанса кристаллов димерного соединения TiCuCl_3 . Линия d этого спектра соответствует переходу из основного синглетного состояния на нижний спиновый подуровень триплетного возбуждения, она наиболее хорошо разрешена при низких температурах. Линии a , b , c , появляющиеся при небольшом нагревании, соответствуют переходам между спиновыми подуровнями триплетных возбуждений, расщепленными магнитным и кристаллическим полями. Отметим, что в этом случае магнитные ионы матрицы Cu^{2+} несут спины $S = 1/2$, а эффективный спин колективного возбужденного состояния, равный $S = 1$, демонстрирует соответствующее расщепление в кристаллическом поле. Различие структур различных резонансных мод в халдейновском и димерном магнетиках состоит в том, что в халдейновском магнетике спиновая щель соответствует волновому вектору на границе зоны Бриллюэна, поэтому наблюдение прямого перехода синглет – триплет в эксперименте по магнитному резонансу в обычном случае невозможно. В димерном магнетике TiCuCl_3 спиновая щель соответствует нулевому волновому вектору и наблюдение прямых переходов синглет – триплет оказывается возможным с помощью метода спинового резонанса.

Расщепление спиновых подуровней триплетов оказывается зависящим от температуры. Рисунок 4 [13] показывает изменение резонансных магнитных полей компонент триплета при изменении температуры. При нагревании от 1,2 до 4 К расщепление существенно изменяется и выходит на промежуточное постоянное значение, а при дальнейшем повышении температуры линии сбли-

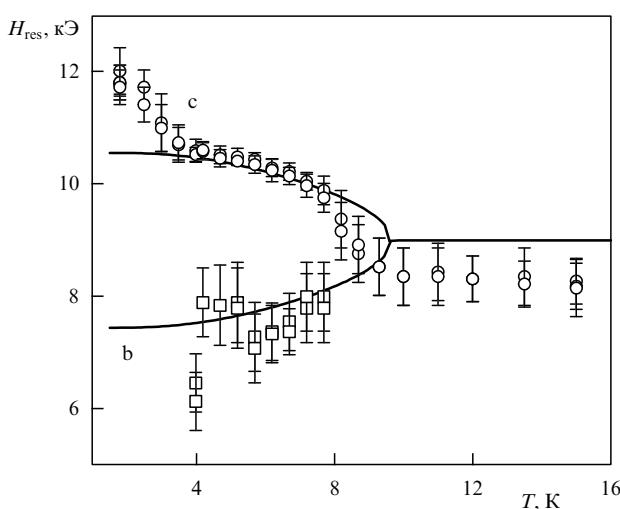


Рис. 4. Резонансные поля компонент b и c на частоте 25,94 ГГц в димерном магнетике TiCuCl_3 при разных температурах. Ориентация магнитного поля $\mathbf{H} \parallel b$ [13].

жаются и превращаются в одну обменно-суженную линию концентрированного парамагнетика при температуре, превышающей энергию спиновой щели, которая для этого соединения равна 7,7 К. Температурная зависимость расщепления в области низких температур, по-видимому, связана с увеличением области \mathbf{k} -пространства, в которой возбуждаются триплеты, и зависимостью эффективного параметра анизотропии триплетного возбуждения от волнового вектора. Схема энергетических уровней триплетного возбуждения с нулевым волновым вектором в димерном магнетике TiCuCl_3 показана на рис. 5 [13]. Здесь Δ — спиновая щель в обменном приближении, D_0 и E_0 — параметры анизотропии эффективного спинового гамильтониана для спинового триплета в кристаллическом поле. Укажем, что в этом случае возбуждения со спином $S = 1$ возникают как коллективные состояния в кристалле, в узлах

решетки которого расположены спины $S = 1/2$. В магнитном поле H_c , в котором спиновая щель для нижней компоненты триплета закрывается, спин-жидкостное состояние теряет устойчивость и происходит индуцированное магнитным полем антиферромагнитное упорядочение [14]. Нелинейная зависимость частоты от магнитного поля свидетельствует об установлении магнитного порядка и представляет собой ветвь антиферромагнитного резонанса [13].

Таким образом, описанные эксперименты по магнитному резонансу обнаруживают различные коллективные состояния магнитных ионов, образующиеся в синглетной матрице спин-щелевых кристаллов: состояния с эффективным спином $S_{\text{eff}} = 1/2$ на концах цепочек спинов $S = 1$, возбужденные спиновые состояния с эффективным спином $S_{\text{eff}} = 1$ в спин-щелевых матрицах кристаллов, несущих спины $S = 1$ (халдейновские системы) или спины $S = 1/2$ (димерные спиновые системы), а также гибридные моды магнитного резонанса, в которых спины наноскопических кластеров и триплетных возбуждений спин-жидкостного магнетика совершают коллективные движения.

Список литературы

1. Haldane F D M *Phys. Rev. Lett.* **50** 1153 (1983)
2. Meshkov S V *Phys. Rev. B* **48** 6167 (1993)
3. Pytte E *Phys. Rev. B* **10** 4637 (1974)
4. Kageyama H et al. *Phys. Rev. Lett.* **82** 3168 (1999)
5. Dagotto E, Rice T M *Science* **271** 618 (1996)
6. Smirnov A I et al. *Phys. Rev. B* **65** 174422 (2002)
7. Смирнов А И, Глазков В Н. УФН **172** 1313 (2002)
8. Smirnov A I, Glazkov V N *J. Magn. Magn. Mater.* **300** 216 (2006)
9. Uchiyama Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 632 (1999)
10. Golinelli O, Jolicœur Th, Lacaze R *Phys. Rev. B* **46** 10854 (1992)
11. Smirnov A I et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276** 880 (2004)
12. Anderson P W *J. Phys. Soc. Jpn.* **9** 316 (1954)
13. Glazkov V N et al. *Phys. Rev. B* **69** 184410 (2004)
14. Nikuni T et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 5868 (2000)

PACS numbers: 74.45. + c, 74.78.Fk

Эффект близости сверхпроводник/ферромагнетик и его возможное использование в спинтронике

И.А. Гарифуллин

1. Введение

Исследования так называемого эффекта близости в системах сверхпроводник/ферромагнетик (С/Ф), или, иными словами, взаимодействия сверхпроводимости и ферромагнетизма в тонкопленочных гетероструктурах С/Ф интенсивно ведутся в течение последних 10 лет (см., например, [1]). В последнее время интерес к эффекту близости С/Ф значительно возрос в связи с его возможным использованием в спинтронике (см., например, [2–5]). В тонкопленочных многослойных системах при определенной комбинации Ф- и С-слоев температура сверхпроводящего перехода T_c , может контролироваться взаимной ориентацией намагниченностей Ф-слоев. Впервые теоретическую конструкцию спинового кла-

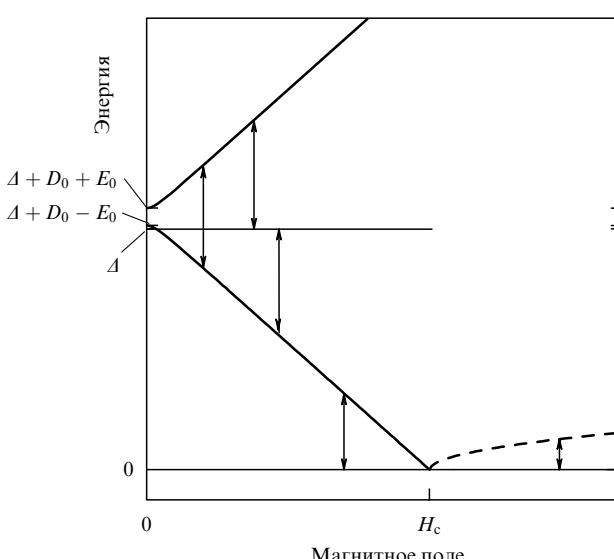


Рис. 5. Энергетическая схема уровней триплетных возбуждений с $\mathbf{k} = 0$ в димерном магнетике TiCuCl_3 [13].

пана для сверхпроводящего тока, основанную на эффекте близости С/Ф, предложили О. Санжуун и др. [2]. Это схема С/Ф1/Н/Ф2, в которой намагнченности двух ферромагнитных слоев Ф1 и Ф2 развязаны немагнитным металлическим слоем Н, достаточно тонким, чтобы сверхпроводящая парная волновая функция могла проникать из С-слоя в слой Ф2. Тагировым [3] была также предложена теоретическая конструкция спинового клапана Ф1/С/Ф2, в которой слой сверхпроводника находится в контакте с Ф-слоями с обеих сторон. Согласно расчетам, обе эти структуры имеют более низкое значение T_c при параллельной ориентации намагнченностей Ф-слоев по сравнению со значением T_c при их антипараллельной ориентации. Для того чтобы иметь возможность изменять взаимную ориентацию намагнченностей ферромагнитных слоев, на слой Ф2 обычно наносят пленку антиферромагнетика, который за счет полей анизотропии закрепляет намагнченность слоя Ф2. Таким образом обеспечивается возможность небольшим внешним магнитным полем изменять направление намагнченности слоя Ф1. Существует лишь одно недавнее сообщение в литературе о реализации сверхпроводящего спинового клапана конструкции Тагирова на основе трехслойной системы CuNi/Nb/CuNi [4]. Разница ΔT_c между значениями T_c в случаях параллельного и антипараллельного направлений намагнченностей Ф-слоев CuNi оказалась порядка 6 мК. Желательной предпосылкой для наблюдения более заметного эффекта сверхпроводящего спинового клапана в конструкции Ф1/С/Ф2 является наличие так называемой "возвратной" сверхпроводимости. Нами впервые было обнаружено это явление в пленках Fe/V/Fe [6], когда с увеличением толщины слоев Fe вначале наблюдалось полное исчезновение сверхпроводимости в интервале толщин слоев железа d_{Fe} от 0,5 до 1 нм, а затем ее последующее восстановление при $d_{Fe} > 1$ нм. Помимо этого явления для эффективной работы спинового клапана, предложенного Тагировым, необходимо, чтобы толщина С-слоя d_s была порядка или меньше сверхпроводящей длины когерентности ξ_s . Это условие естественным образом возникает из следующего. Для того чтобы куперовские пары "чувствовали" взаимное направление намагнченностей Ф-слоев, необходимо, чтобы Ф-слои находились друг от друга на расстоянии, не слишком превышающем размеры куперовских пар, т.е. ξ_s . Однако наши исследования показали, что в стандартной трехслойной системе Ф/С/Ф эффект разрушения куперовских пар даже очень тонкой ферромагнитной пленкой столь силен, что минимальная толщина С-слоя, при которой сверхпроводимость еще сохраняется, оказывается порядка $3\xi_s$ [6, 7]. Таким образом, необходимо было найти способ сохранения сверхпроводимости в конструкции Ф/С/Ф при $d_s \sim \xi_s$. Одним из способов достижения этой цели может являться введение экранирующего слоя между Ф- и С-слоями.

В данном докладе представлены результаты изучения сверхпроводящего эффекта близости в тонкопленочной слоистой системе Fe/Cr/V/Cr/Fe, в которой слои хрома играют экранирующую роль [8, 9]. В добавок к новым результатам, касающимся магнитного фазового перехода в слое Cr, происходящего при изменении его толщины d_{Cr} , был найден верхний предел d_{Cr} для использования в спиновом клапане. Была также сделана попытка реализовать спиновый клапан для сверхпрово-

дящего тока, предложенный в [2]. Наша идея реализации этого устройства [5] заключалась в замене виртуального слоя Н между слоями Ф1 и Ф2 реальным немагнитным промежуточным слоем, обеспечивающим антиферромагнитную обменную связь между намагнченностями ферромагнитных слоев [10]. В этом случае можно вращать направления намагнченностей слоев Ф1 и Ф2, изменения их взаимную ориентацию от антипараллельной до параллельной с помощью внешнего магнитного поля, и наблюдать сдвиг ΔT_c . Вместо трехслойной пленки Ф1/Н/Ф2 нами была взята сверхрешетка Fe/V, в которой между Ф-слоями Fe имелась сильная антиферромагнитная связь через слой V [11]. Такой выбор обусловлен практическими соображениями, связанными с технологией [12].

2. Эффект близости в системе Fe/Cr/V/Cr/Fe

Всего было исследовано четыре серии образцов Fe/Cr/V/Cr/Fe. В серии 1 изменялась величина d_{Cr} при постоянном значении $d_{Fe} = 5$ нм. В остальных трех сериях (серии 2 – 4) толщина d_{Cr} являлась фиксированной и изменялась d_{Fe} . Толщина слоя V во всех образцах составляла 30 нм.

Зависимость $T_c(d_{Cr})$ для серии 1 показана на рис. 1. Как видно из рисунка, в области значений $d_{Cr} < 4$ нм температура сверхпроводящего перехода возрастает с увеличением толщины слоев хрома. При дальнейшем увеличении d_{Cr} температура сверхпроводящего перехода проходит через максимум, а затем уменьшается со значительно большей скоростью, чем увеличивалась до достижения максимума.

Зависимости $T_c(d_{Fe})$ в образцах трех серий с различными фиксированными значениями толщин слоев хрома ($d_{Cr} = 1,5, 2,8$ и $4,7$ нм) представлены на рис. 2б–г. Как видно из рисунка, зависимости оказались в целом похожими на ту, которая наблюдалась нами ранее [6] для трехслойных образцов Fe/V/Fe (рис. 2а). В последних температура сверхпроводящего перехода с увеличением d_{Fe} вначале резко уменьшается, проходит через минимум и насыщается. В образцах Fe/Cr/V/Cr/Fe амплитуда начального спада T_c уменьшается с увеличением толщины слоев Cr, разделяющих слои Fe и V. Зависимость T_c

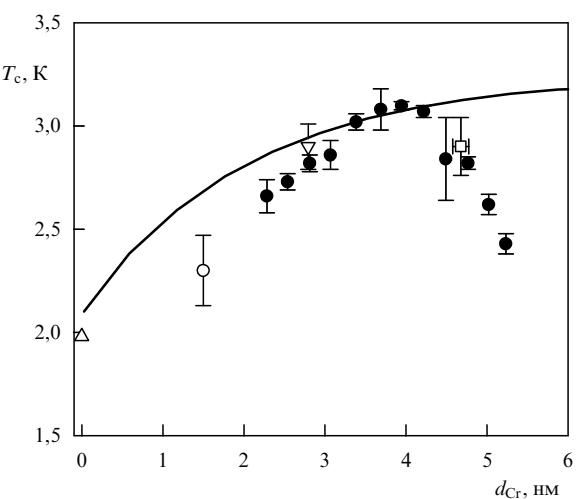


Рис. 1. Зависимость T_c от толщины слоев хрома в серии 1 (см. пояснение в тексте) с фиксированным значением толщин слоев железа $d_{Fe} = 5$ нм.

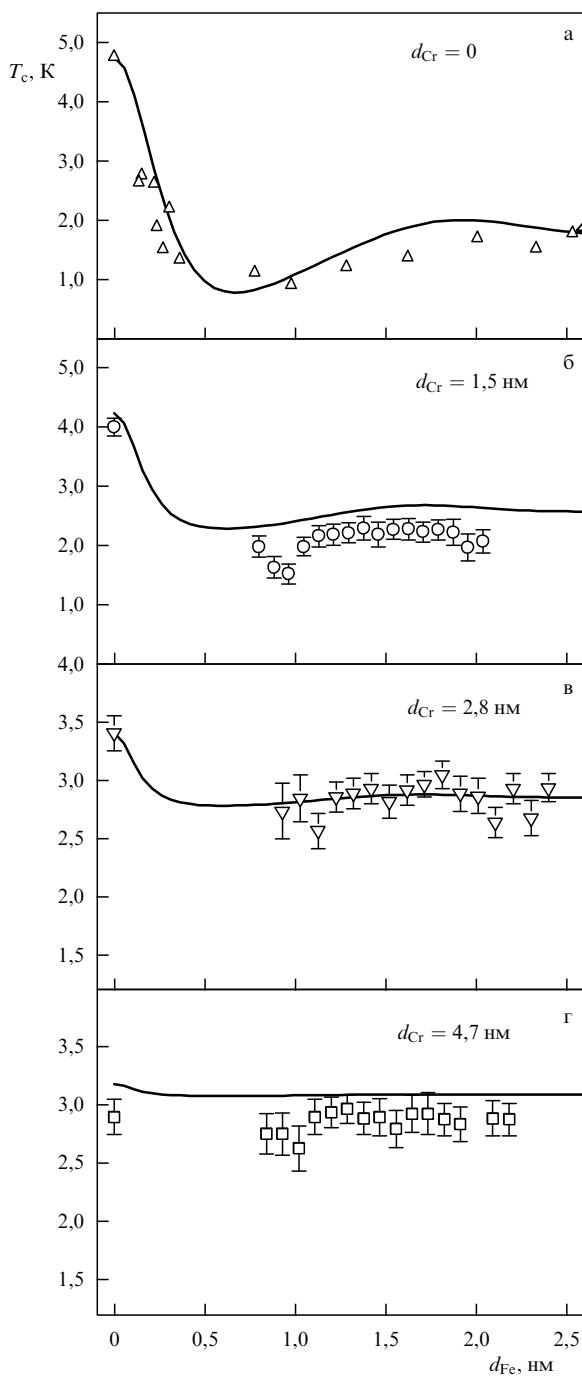


Рис. 2. Зависимости T_c от толщины слоев железа в образцах серий 2–4 (см. пояснение в тексте). Для сравнения на рис. 2а приведена соответствующая зависимость для трехслойной системы Fe/V/Fe, взятая из работы [6].

от d_{Fe} практически полностью исчезает при $d_{\text{Fe}} = 4,7 \text{ нм}$, что, очевидно, связано с экранирующей ролью слоев Cr. С увеличением d_{Cr} число куперовских пар, достигающих слоев Fe, уменьшается, поэтому влияние обменного поля Fe на сверхпроводимость слоя V ослабевает. Эти результаты позволили оценить значение глубины проникновения куперовских пар в слои Cr как 4 нм.

Последний вывод входит в противоречие с результатом, показанным на рис. 1, из которого отчетливо видно резкое уменьшение T_c с увеличением d_{Cr} начиная с 4 нм, т.е. с толщиной, превышающей глубину проникновения куперовских пар в слои хрома. Это однозначно указы-

вает на то, что при $d_{\text{Cr}} \sim 4 \text{ нм}$ кардинальным образом изменяются свойства самих слоев хрома, поскольку при этих толщинах слоев Cr, как можно судить по рис. 2в, г, воздействие слоев Fe, разрушающее сверхпроводимость ванадия, уже экранируется. Мы полагаем, что резкий спад в зависимости $T_c(d_{\text{Cr}})$ при $d_{\text{Cr}} > 4 \text{ нм}$ обусловлен переходом слоев Cr из немагнитного состояния в несопоставимое состояние волн спиновой плотности (ВСП) при $d_{\text{Cr}} \sim 4 \text{ нм}$. Заключение о том, что слои хрома при толщине, меньшей 4 нм, не являются магнитными, согласуется с результатами мёссбауэровских экспериментов [13]. Предположение о возникновении сильного подавления сверхпроводимости с переходом слоев Cr из немагнитного состояния в состояние ВСП кажется нам разумным по следующей причине. Состояние ВСП в хроме образуется зонными электронами, которые могут формировать в слое хрома также и индуцированное эффектом близости сверхпроводящее состояние. При теоретическом исследовании проблемы существования ВСП и сверхпроводимости (см., например, [14]) было показано, что в той части поверхности Ферми, где нестинг благоприятствует образованию состояния ВСП, возможность формирования сверхпроводящей щели ограничена, и T_c оказывается пониженной, если температура перехода в состояние ВСП больше изначального значения T_c . Таким образом, возникновение антиферромагнитного порядка в Cr и проникновение куперовских пар из слоя V в слой Cr могут рассматриваться как два конкурирующих антагонистических типа коллективных явлений электронного упорядочения.

3. Сверхпроводящие свойства слоев ванадия, нанесенных на антиферромагнитно связанный сверхрешетку $[\text{Fe}_2\text{V}_{11}]_{20}$

Всего для исследований было приготовлено шесть образцов $\text{MgO}(100)/[\text{Fe}_2\text{V}_{11}]_{20}/\text{V}(d_V)$. В этой конструкции роль ферромагнитных слоев $\Phi 1$ и $\Phi 2$ играли два монослоя железа (Fe_2), разделенные 11-ю монослоями V (V_{11}). На сверхрешетку $[\text{Fe}_2\text{V}_{11}]_{20}$, в которой эти чередующиеся слои повторялись 20 раз, напылялся достаточно толстый слой сверхпроводящего ванадия (с толщиной d_V от 16 до 30 нм). Известно [11], что слой V_{11} обеспечивает антиферромагнитную обменную связь между слоями Fe_2 .

Измерения намагниченности показали, что параллельная ориентация намагниченностей различных слоев Fe_2 сверхрешетки $[\text{Fe}_2\text{V}_{11}]_{20}$ наступает в магнитном поле порядка 6 кЭ. Сверхпроводящие переходы, измеренные по изменению электросопротивления, имели ширину порядка 0,1 К. Заметного увеличения ширины переходов в больших магнитных полях не наблюдалось, как это и ожидается для тонких пленок в безвихревом состоянии. Верхнее критическое поле H_{c2} определялось по середине перехода.

Хорошо известно (см., например, [15]), что для обычной трехслойной системы Fe/V/Fe, в которой не ожидается проявления эффекта спинового клапана вследствие большой толщины слоя V, верхнее критическое поле при перпендикулярной и параллельной плоскости пленки направлении магнитного поля прекрасно следует классическому теоретическому предсказанию для двумерной (2D) тонкой пленки [16]. При перпендикулярной ориентации верхнее критическое поле линейно зависит от температуры, а при параллельной наблю-

дается зависимость вида

$$H_{c2}^{\text{par}} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi(0)} \frac{\sqrt{12}}{d_s} \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}.$$

Здесь $\Phi_0 = 2 \times 10^{-7}$ Гс см² — квант магнитного потока, $\xi(0)$ — сверхпроводящая длина когерентности Гинзбурга — Ландау при $T = 0$ К, d_s — толщина сверхпроводящего слоя. На рисунке 3 приведены температурные зависимости квадрата параллельного верхнего критического поля $H_{c2}^{\text{par}}(T)$ для образцов $[\text{Fe}_2/\text{V}_{11}]_{20}/\text{V}(d_V)$. Как видно из рисунка, при значениях поля, больших 6 кЭ, прямая линия идеально описывает температурную зависимость. В полях, меньших 6 кЭ, наблюдается увеличивающееся отклонение от прямой. Экстраполяция прямой дает температуру сверхпроводящего перехода, которая оказывается более чем на 0,1 К ниже температуры перехода, измеренной в нулевом магнитном поле. Сравнение с кривой намагничивания сверхрешеток $[\text{Fe}_2/\text{V}_{11}]_{20}$ показывает, что значение поля 6 кЭ, при котором намагниченности Ф-слоев оказываются параллельными, коррелирует с началом линейной зависимости $(H_{c2}^{\text{par}}(T))^2$. Из этого факта был сделан вывод о том, что отклонение поведения верхнего критического поля от 2D-поведения вызвано постепенным изменением взаимного направления намагниченностей подрешеток сверхрешетки $[\text{Fe}_2/\text{V}_{11}]_{20}$ от параллельной ориентации в поле, превышающем 6 кЭ, до антипараллельной в нулевом

поле. Для образца с $d_V = 16$ нм температура сверхпроводящего перехода $T_c = 1,78$ К, в то время как экстраполяция из области ферромагнитного насыщения дает $T_c = 1,67$ К. Анализ показывает, что различие в T_c , равное 0,11 К, обусловлено сверхпроводящим эффектом спинового клапана.

4. Заключение

Изучение эффекта близости в тонкопленочной слоистой системе $\text{Fe}/\text{Cr}/\text{V}/\text{Cr}/\text{Fe}$ ясно продемонстрировало сильное экранирующее действие слоев Cr, введенных между сверхпроводящим слоем V и разрушающими куперовские пары слоями Fe. При толщине слоев хрома $d_{\text{Cr}} > 4$ нм слои железа уже практически не оказывают влияние на T_c ванадия. Это позволяет оценить верхний предел глубины проникновения куперовских пар в слои Cr как 4 нм. Если бы слои хрома вели себя как нормальный несверхпроводящий металл, такой как, например, Cu, глубина проникновения при низких температурах достигала бы микронных величин. В слоях хрома малая глубина проникновения сверхпроводящей парной волновой функции обуславливается эффективным спиновым рассеянием электронов на дефектах с локальным нескомпенсированным магнитным моментом. Этот эффект сильного экранирования слоями хрома обменного поля, создаваемого Ф-слоем, мы будем использовать в дальнейших попытках создания спинового клапана конструкции Тагирова.

Мы также исследовали эффект сверхпроводящего спинового клапана на слое V, нанесенном на антиферромагнитно связанный сверхрешетку $[\text{Fe}/\text{V}]$. Наши эксперименты показали, что температура сверхпроводящего перехода ванадиевой пленки чувствительно реагирует на взаимную спиновую ориентацию слоев Fe_2 антиферромагнитно связанный сверхрешетки $[\text{Fe}_2/\text{V}_{11}]_{20}$. Конечно, Ф-слои в нашей системе не могут легко переключаться из антипараллельного в параллельное состояние, поскольку этот переход происходит постепенно с изменением внешнего магнитного поля от 0 до 6 кЭ. Однако мы надеемся, что можно сконструировать переключающее устройство, заменив антиферромагнитно связанный сверхрешетку $[\text{Fe}_2/\text{V}_{11}]_{20}$ обычной трехслойной конструкцией.

Работа была поддержана РФФИ (грант 05-02-17198) и Немецким исследовательским обществом DFG (SFB 491).

Список литературы

- Buzdin A I *Rev. Mod. Phys.* **77** 935 (2005)
- Sangjun Oh, Youm D, Beasley M R *Appl. Phys. Lett.* **71** 2376 (1997)
- Tagirov L R *Phys. Rev. Lett.* **83** 2058 (1999)
- Gu J Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **89** 267001 (2002)
- Westerholt K et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 097003 (2005)
- Garifullin I A et al. *Phys. Rev. B* **66** 020505 (2002)
- Lazar L et al. *Phys. Rev. B* **61** 3711 (2000)
- Garifullin I A et al. *Phys. Rev. B* **70** 054505 (2004)
- Гарифуллин И А и др. *Письма в ЖЭТФ* **80** 50 (2004)
- Bruno P, Chappert C *Phys. Rev. B* **46** 261 (1992)
- Hjörvarsson B et al. *Phys. Rev. Lett.* **79** 901 (1997)
- Isberg P et al. *Vacuum* **48** 483 (1997)
- Almokhtar M J. *Phys.: Condens. Matter* **12** 9247 (2000)
- Machida K J. *Phys. Soc. Jpn.* **50** 2195 (1981)
- Wong H K et al. *J. Low Temp. Phys.* **63** 307 (1986)
- de Gennes P G, Tinkham M *Physics* **1** 107 (1964)

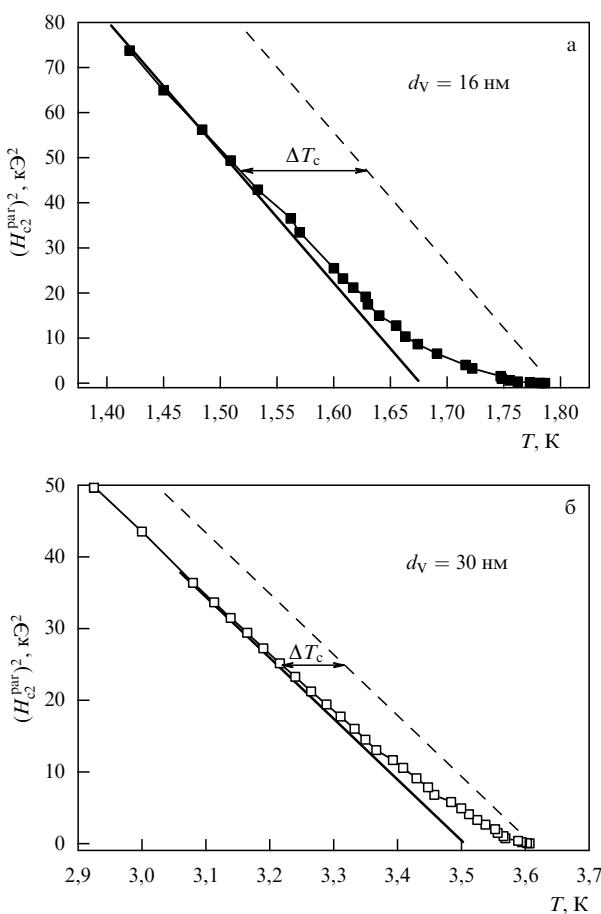


Рис. 3. Квадрат параллельного верхнего критического поля в зависимости от температуры для образцов $[\text{Fe}_2/\text{V}_{11}]_{20}/\text{V}$ (16 нм) (а) и $[\text{Fe}_2/\text{V}_{11}]_{20}/\text{V}$ (30 нм) (б). Сплошная прямая — линейная экстраполяция температурной зависимости из области высоких полей.