

КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМЫ

Объединенная научная сессия Отделения общей физики и астрономии Российской академии наук и Объединенного физического общества Российской Федерации "Магнитные свойства нано- и гетероструктур"

(27 февраля 2002 г.)

27 февраля 2002 г. в конференц-зале Физического института им. П.Н. Лебедева РАН состоялась Объединенная научная сессия Отделения общей физики и астрономии Российской академии наук и Объединенного физического общества Российской Федерации "Магнитные свойства нано- и гетероструктур". На сессии были заслушаны доклады:

1. **Давыдов В.А.** (Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Троицк). *Магнитоупорядоченное состояние углерода на основе полифуллеренов C₆₀.*

2. **Степенко П.Н., Антипов С.Д., Горюнов Г.Е., Смирнишкая Г.В., Суриков В.В., Колумбаев А.Л.** (Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва). *Локальные магнитные состояния и сверхтонкие взаимодействия в магнитных сверхрешетках и спин-туннельных переходах.*

3. **Звездин А.К.** (Институт общей физики РАН, Москва), **Костюченко В.В.** (Институт микроэлектроники и информатики РАН, Ярославль), **Платонов В.В.** (Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Саров), **Плис В.И., Попов А.И.** (Московский государственный институт электронной техники, Москва), **Селемир В.Д., Таценко О.М.** (Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Саров). *Магнитные молекулярные нанокластеры в сильных магнитных полях.*

4. **Мухин А.А., Прохоров А.С., Горшунов Б.П., Звездин А.К., Травкин В.Д.** (Институт общей физики РАН, Москва), **Дрессель М.** (Dressel M.) (Stuttgart University, Stuttgart, Germany). *Субмиллиметровая спектроскопия электронных переходов и макроскопическое квантовое туннелирование намагниченности в молекулярных нанокластерах.*

5. **Смирнов А.И., Глазков В.Н.** (Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, Москва). *Дефекты спин-целевых магнетиков: многоспиновые кластеры.*

Краткие содержания докладов публикуются ниже.

PACS numbers: 61.46. + w, 75.50.Dd

Магнитоупорядоченное состояние углерода на основе полифуллеренов C₆₀

В.А. Давыдов

В ходе изучения эволюции углеродных состояний, образующихся в результате обработки фуллерита C₆₀ при различных давлениях и температурах, было обнаружено, что некоторые состояния высокого давления, полученные на пределе термической стабильности ромбоэдрической полимерной фазы C₆₀ при 6,0 ГПа, демонстрируют поведение, характерное для ферромагнетиков. В работе обсуждаются результаты измерения магнитных свойств этих материалов, температура Кюри которых составляет около 500 К. Поскольку содержание магнитных примесей в исследованных образцах недостаточно для объяснения наблюдаемых величин намагниченности насыщения, предполагается, что ферромагнитное поведение образцов связано с появлением магнитоупорядоченной структуры собственно углерода. Некоторые возможные типы таких структур обсуждаются в работе.

Открытие фуллеренов и последовавшее за ним обнаружение сверхпроводимости [1] и ферромагнетизма [2] в системах на основе фуллерена C₆₀ привлекло внимание исследователей к новым молекулярным формам существования углерода. Вскоре стало очевидно, что на базе молекулярных форм углерода возможно конструирование и новых типов углеродных материалов. Эффективным инструментом для такого рода конструирования оказалось давление.

Дело в том, что с термодинамической точки зрения получение фуллерита C₆₀, кристаллической фазы фуллерена C₆₀ [3], означало обнаружение нового метастабильного состояния твердого углерода, которое к тому же представляло и новую вершину метастабильности в углеродной системе. Как следует из энергетической диаграммы (рис. 1), построенной по данным работ [4, 5], до открытия фуллеренов энергетический диапазон, соответствовавший области существования известных форм твердого углерода, составлял при нормальных условиях

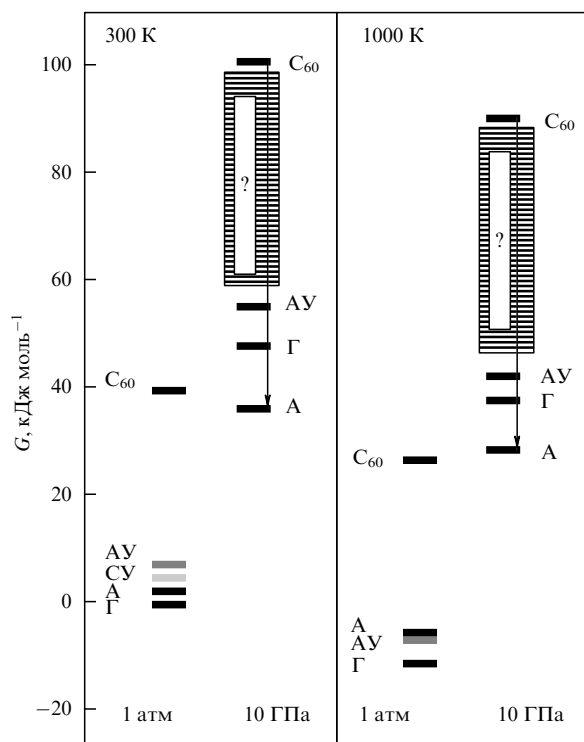


Рис. 1. Энергии Гиббса графита (Г), алмаза (А), стеклоуглерода (СУ), аморфного углерода (АУ) и фуллерита C_{60} при давлениях 1 атм и 10 ГПа и температурах 300 и 1000 К.

около 10 кДж моль^{-1} . С получением фуллерита C_{60} верхняя граница этого диапазона поднялась, и он стал составлять около 40 кДж моль^{-1} . Диаграмма наглядно показывает, что использование фуллерита C_{60} в качестве исходного состояния системы позволяет рассчитывать на получение целого семейства новых углеродных материалов, энергетические уровни которых могли бы быть расположены в недоступном до открытия фуллеренов диапазоне энергий и которые могли бы образоваться в качестве промежуточных состояний в процессе перехода системы от крайне метастабильного исходного состояния (фуллерита C_{60}) к состояниям, отвечающим абсолютным минимумам энергии системы (графиту или алмазу). Поскольку фуллерит C_{60} — менее плотная ($\rho = 1,68 \text{ г см}^{-3}$) модификация углерода по сравнению с графитом ($2,26 \text{ г см}^{-3}$) и алмазом ($3,52 \text{ г см}^{-3}$), то очевидно, что важным фактором, инициирующим переход системы к ее равновесным состояниям, в этом случае становится давление.

Систематические исследования поведения фуллерита C_{60} при высоких давлениях и температурах, подробный обзор которых можно найти в работе [6], показали, что превращения фуллерита C_{60} в этих условиях действительно сопровождаются образованием целого ряда новых углеродных состояний.

Многообразие форм углерода, образующихся в результате обработки фуллерита C_{60} при давлениях до 10 ГПа и температурах до 1800 К иллюстрирует диаграмма на рис. 2, представляющая в обобщенном виде результаты наших исследований [7] и данные некоторых других лабораторий [8, 9]. Приведенная диаграмма не является классической диаграммой состояния, относящейся к равновесному существованию фаз. Она представ-

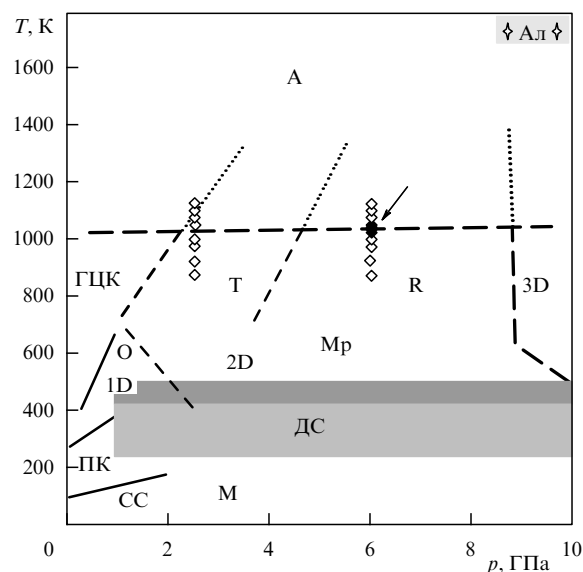


Рис. 2. (p, T) -диаграмма существования молекулярных, М (ГЦК, ПК), полимолекулярных, Mr (О, Т, R, 3D), и атомных, А, углеродных структур, образующихся при обработке фуллерита C_{60} в условиях квазигидростатического сжатия. Ромбами показаны p, T параметры синтеза образцов для изобарических сечений при 2,5 и 6,0 ГПа. Черные ромбы, отмеченные стрелкой, отвечают температурному интервалу, в рамках которого получены образцы, обладающие ферромагнитными свойствами. Ал — область образования алмаза, CC — стеклообразное и ДС — димеризованные состояния системы [6–9].

ляет обобщение экспериментальных данных о продуктах обработки фуллерита C_{60} при различных давлениях и температурах в условиях квазигидростатического сжатия и временах обработки, не превышающих 50000 с. Используя в качестве критерия классификации характер структурообразующего элемента (атом, молекула, полимолекулярный кластер), в системе можно выделить, как минимум, четыре типа углеродных состояний [6]:

1) молекулярные фазы на основе мономерных молекул C_{60} , включающие гранецентрированную кубическую (ГЦК) и простую кубическую (ПК), с областью стеклообразного состояния (СС), фазы, формирующие область М диаграммы;

2) полимолекулярные состояния системы (Mr), представляющие упаковки различных полифуллеренов, образующихся в результате реакций $2+2$ циклоприсоединения молекул C_{60} [10]. Они включают орторомбическую (О), тетрагональную (Т), ромбоэдрическую (R) кристаллические фазы, являющиеся упаковками линейных (1D) и двух типов двумерных (2D), с тетрагональной и гексагональной топологией слоя, полимеров C_{60} , а также упаковки низкомолекулярных полимеров: димеров (C_{60})₂ (область ДС диаграммы), тримеров, тетрамеров и некоторых других более высоких полимеров, существующих в области диаграммы, выделенной жирной штриховкой;

3) полимолекулярные трехмерные (3D) структуры, наблюдаемые при давлениях выше 8,5–9 ГПа и объединяющие фазы высокого давления, в которых молекулярный кластер C_{60} еще может быть выделен в качестве структурообразующего элемента, хотя характер связи между кластерами C_{60} уже отличен от наблюдаемого в 1D и 2D полимерах;

4) различные атомные углеродные состояния (область А), существующие при температурах выше предела термической стабильности молекулярного кластера C_{60} и восходящие по мере повышения температуры обработки к графиту и алмазу.

Поскольку состояния высокого давления, получаемые при различных p , T параметрах достаточно устойчивы при нормальных условиях, они представляют несомненный интерес с точки зрения изучения их зонной структуры, оптических, фотоэлектрических, транспортных и магнитных свойств [11].

В данной работе мы обсудим недавние результаты [12], полученные при изучении магнитных свойств этих состояний высокого давления. В рамках исследований, проводившихся нами с целью изучения эволюции всего комплекса физических свойств исходного фуллерита C_{60} в зависимости от температуры его обработки для различных изобарических сечений (p , T)-диаграммы, неожиданно было обнаружено, что ряд образцов ромбоэдрической полимерной фазы C_{60} , полученных на пределе ее термической стабильности при 6,0 ГПа в диапазоне температур 1010–1050 К, демонстрируют выраженные ферромагнитные свойства.

Следует заметить, что указанный температурный диапазон представляет особый интерес с точки зрения изучения эволюции свойств системы, поскольку он соответствует пределу термической стабильности углеродного кластера C_{60} , показанному на рис. 2 широкой пунктирной линией, разделяющей Мр и А области диаграммы, при прохождении которого происходят наиболее радикальные изменения структуры системы. Именно в этой области температур молекулы C_{60} , двумерные полимерные молекулы и трехмерные полимолекулярные кластеры C_{60} , являющиеся структурообразующими элементами мономерной ГЦК, двумерных тетрагональной, ромбоэдрической и трехмерных полимерных фаз, трансформируются в различные атомные состояния углерода.

В работе [12] наиболее детально исследовались изобарические сечения (p , T)-диаграммы при 2,5 и 6,0 ГПа, отвечающие трансформации в атомные состояния тетрагональной и, соответственно, ромбоэдрической полимерных фаз C_{60} . Температуры синтеза различных состояний высокого давления для этих изобарических сечений показаны на рис. 2 ромбами. Синтез осуществлялся в ИФВД РАН на камерах высокого давления типа "Тороид" [13]. В качестве исходного материала использовался двукратно сублимированный мелкокристаллический фуллерит C_{60} , производства фирмы Term USA, с содержанием C_{60} 99,98 %. Цилиндрические образцы, предварительно скомпактированного порошка фуллерита (массой 14 мг), завернутые в фольгу из ниобия или тантала, помещались в оболочку из гексагонального нитрида бора, экранировавшую образцы от нагревателя, выполненного из графита марки МГ ОСЧ, и вставлялись в камеру высокого давления. Экспериментальная процедура представляла собой нагружение, нагрев, изотермическую выдержку образцов при заданных значениях нагрузки и температуры в течение 1000 с и последующую их закалку под давлением до комнатной температуры.

Систематическое исследование электрических и магнитных свойств полученных образцов проводилось Т.Л. Макаровой в Физико-техническом институте

им. А.Ф. Иоффе РАН, а также в Университете г. Умеа (Швеция), Лейпцигском университете и Физическом институте г. Ильменау (Германия) и Университете г. Сан Паулу (Бразилия) совместно с сотрудниками этих университетов и института [12]. Элементный анализ материалов осуществлялся методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием спектрометра Perkin – Elmer SIMAA 6000. Магнитная восприимчивость на переменном сигнале измерялась на приборе Oxford MagLab 2000 System. Измерения намагниченности в постоянном магнитном поле проводились с использованием квантового магнитометра SQUID Quantum Design.

На рисунке 3 показаны кривые намагничивания и петли гистерезиса при 10 и 300 К для одного из образцов в полях ± 2 и ± 50 кЭ [12], полученные после выделения сравнительно небольшого диамагнитного вклада. Как видно из рис. 3б, насыщение намагниченности наступает при значениях напряженности магнитного поля выше 20 кЭ. С учетом значения концентрации спинов $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, полученного по результатам измерений электронного парамагнитного резонанса, была оценена величина магнитного момента на один электрон, которая составила $0,4\mu_B$, где μ_B — магнетон Бора.

Температурные зависимости намагниченности в поле 0,2 Тл и остаточной намагниченности (рис. 4) позволяют сделать заключение о том, что температура Кюри исследованных образцов составляет приблизительно

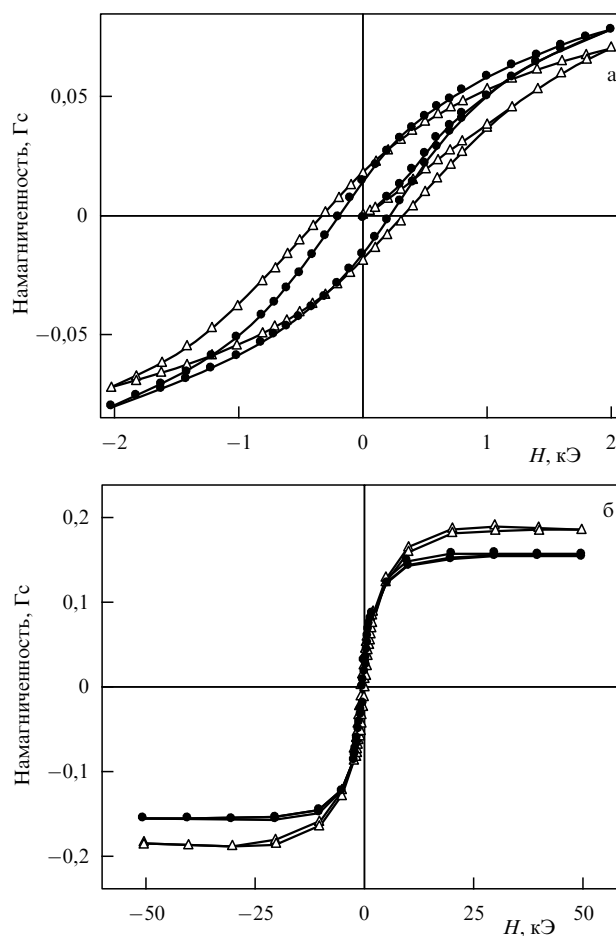


Рис. 3. Кривые намагничивания (б) и петли гистерезиса (а) магнитного образца при температурах 10 К (треугольники) и 300 К (черные кружки) [12].

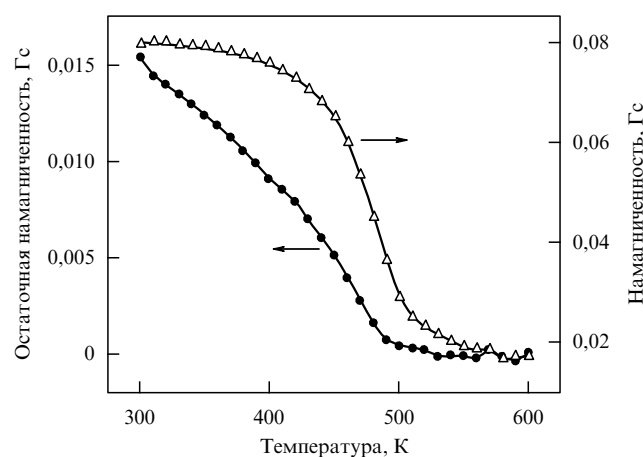


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности магнитного образца в магнитном поле 0,2 Тл (верхняя кривая, треугольники) и остаточной намагниченности в нулевом магнитном поле (нижняя кривая, кружки) [12].

500 К. Измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости показало, что магнитная восприимчивость образцов слабо возрастает с увеличением температуры, начиная с 30 К. При этом была отмечена значительная анизотропия магнитной восприимчивости, значения которой различались в 5,5 раз для различных ориентаций магнитного поля: вдоль и перпендикулярно плоскостям полимеризации C_{60} .

Поскольку исходный фуллерит C_{60} является диамагнетиком, ферромагнитное поведение образцов может быть связано либо с наличием заметного количества ферромагнитной примеси либо с какими-то изменениями структуры собственно углеродного материала. Обзорный элементный анализ исходного фуллерита C_{60} , а также образцов, прошедших обработку при высоких давлениях и температурах, показал, что общее содержание магнитных примесей (Fe, Co, Ni и др.) в них не превышает 0,003 ат. %. Содержание такого количества примесей в образцах, согласно выполненным оценкам [12], должно привести к значению намагниченности насыщения образцов в 30 раз меньшему, чем наблюдаемое в эксперименте. Кроме того, было отмечено, что кусочки ферромагнитных полимерных образцов, претерпевших деполимеризацию в результате их нагрева при температурах выше 650 К, полностью теряли свои ферромагнитные свойства. Эти два обстоятельства, а также тот факт, что появление ферромагнитных состояний наблюдалось только на изобарическом сечении, соответствующем трансформации ромбоэдрической фазы, и только в узком диапазоне температур, выше и ниже которого такие состояния не появлялись, заставляло искать объяснение наблюдаемого ферромагнетизма в самой природе этих состояний высокого давления. В работе [12], опубликованной по результатам первого этапа исследований, высказано предположение, что возникновение постоянных магнитных моментов в системе связано с топологическими дефектами в полимерных слоях C_{60} , которые могут приводить к образованию неспаренных электронов. При этом отмечается, что выраженные магнитные свойства наблюдаются только на образцах, полученных на пределе термической стабильности ромбоэдрической фазы. Таким образом, хотя

по результатам рентгенофазового анализа ромбоэдрическая фаза является доминирующей фазой в ферромагнитных образцах, обнаруженные магнитные эффекты, судя по всему, связаны с деформацией и частичным разрушением кластеров C_{60} , поскольку в образцах чистой ромбоэдрической фазы, получаемых при более низких температурах 873 или 973 К, ферромагнитные свойства ни разу не наблюдались. По той же причине дефектная структура на базе ромбоэдрической фазы, строго говоря, не является единственным претендентом на роль состояния, которое определяет ферромагнитный характер поведения образцов. В числе возможных кандидатов на эту роль могут быть различные ферромагнитные структуры на основе sp^2 и sp^3 гибридов углерода, типа структуры, предложенной А.А. Овчинниковым и И.Л. Шамовским [14]. Согласно расчетам зонных структур ряда углеродных материалов, а также изоструктурных с ними материалов, образующихся в трехкомпонентной системе C–B–N, возможность формирования ферромагнитных состояний углерода существует и в случае появления в системе наноразмерных фрагментов графеновых плоскостей, обладающих "зигзагообразными" краями [15, 16].

Вместе с тем очевидно, что до тех пор, пока причина ферромагнитного поведения образцов, получаемых в результате обработки фуллерита C_{60} при высоких давлениях, не установлена однозначно, нельзя полностью исключать вероятность того, что наблюдаемые явления связаны с неконтролируемым входжением в образцы металлических примесей. Вероятность этого существует, поскольку речь идет о контроле содержания примесей на уровне тысячных долей процента, требующем специальных технологических приемов, отвечающих, по сути, требованиям полупроводникового производства, которые, строго говоря, не были обеспечены в процессе получения различных состояний высокого давления.

С целью независимой проверки результатов, полученных в работе [12], в настоящее время нами проводятся детальные исследования новых серий ферромагнитных образцов совместно с рядом российских и зарубежных лабораторий. В ходе этих исследований, в частности, показано, что существует значительная неоднородность в распределении ферромагнитной компоненты по образцу, что, вероятно, связано с градиентами распределения давления и температуры, имеющими место в используемых камерах высокого давления. Наличие неоднородностей позволяет по-новому взглянуть на результаты измерений концентрации спинов в магнитных образцах, полученные в работе [12]. До этого значение концентрации спинов ($5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$), определявшееся как среднее по всему образцу и соответствующее одному спину примерно на три сотни молекул C_{60} , с трудом поддавалось объяснению в рамках обычных представлений о структуре обменного взаимодействия, поскольку оно приводило к очень большим средним расстояниям между отдельными спинами. При наличии неоднородностей локальная концентрация спинов в ферромагнитных участках образцов реально может оказаться намного выше ее средних значений.

Обнаружение неоднородности магнитных образцов определило и основные направления проводящихся в настоящее время исследований, которые сосредоточены на локальных методах изучения образцов. В сочетании с резкой образцов на отдельные фрагменты и их магнит-

ной сепарацией, имеющей целью выделение ферромагнитных фрагментов в более концентрированном виде, эти исследования, как мы полагаем, позволят однозначно определить природу возникающих магнитоупорядоченных состояний и дать окончательный ответ на вопрос, который всегда присутствует в работах по изучению магнитных свойств органических или углеродных соединений: является ли наблюдаемый ферромагнетизм артефактом или он действительно связан с особенностями структуры чистых углеродных состояний.

Список литературы

1. Haddon R C et al. *Nature* **350** 320 (1991)
2. Allemand P-M et al. *Science* **253** 301 (1991)
3. Kratschmer W et al. *Nature* **347** 354 (1990)
4. Верещагин Л Ф и др. *TBT* **15** 31 (1977)
5. Yakovlev E N, Voronov O A *High Temp. High Press.* **26** 639 (1994)
6. Sundqvist B *Adv. Phys.* **48** 1 (1999)
7. Davydov V A et al. *Phys. Rev. B* **61** 11936 (2000)
8. Bashkin I O et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **6** 7491 (1994)
9. Samara G A et al. *Phys. Rev. Lett.* **67** 3136 (1991)
10. Rao A M et al. *Science* **259** 955 (1993)
11. Макарова Т Л *ФТП* **35** 257 (2001)
12. Makarova T L et al. *Nature* **413** 716 (2001)
13. Khvostantsev L G, Vereshchagin L F, Novikov A P *High Temp. High Press* **9** 637 (1977)
14. Ovchinnikov A A, Shamovsky I L *J. Mol. Struct.: Theochem* **251** 133 (1991)
15. Nakada K et al. *Phys. Rev. B* **54** 17954 (1996)
16. Okada S, Oshiyama A *Phys. Rev. Lett.* **87** 146803 (2001)

PACS numbers: 75.70.Cn, 75.70.Pa

Локальные магнитные состояния и сверхтонкие взаимодействия в магнитных сверхрешетках и спин-туннельных переходах

П.Н. Стеценко, С.Д. Антипов, Г.Е. Горюнов,
Г.В. Смирницкая, В.В. Суриков, А.Л. Колумбаев

Проведено комплексное исследование структуры, магнитных и электрических свойств, а также сверхтонких магнитных полей в магнитных сверхрешетках (МСР) Fe/Al, Fe/Ti, Fe/Ta, Fe/Pd, Fe/Mo и в спин-туннельных переходах на основе полуметаллических сплавов Гейслера Ni–Mn–Sb. В МСР наблюдались интенсивные осцилляции магнитных параметров при изменениях толщин немагнитных слоев с периодом 8–10 Å, что может быть обусловлено вариациями косвенного обмена. В некоторых МСР обнаружены значения спонтанной намагниченности, намного превышающие их величину в массивном Fe. В сплавах Ni–Mn–Sb, в которых были созданы системы ориентированных микротрещин, были измерены гигантские значения туннельного магнетосопротивления, достигавшие 230 % при 35 К в магнитном поле 50 Э.

1. Магнитные сверхрешетки представляют собой один из наиболее изученных и важных в практическом отношении классов наноразмерных гетероструктурных магнитных систем. Основное внимание исследователей привлекали проблемы, определяющие возможность технического применения этих материалов и, прежде всего, гигантское магнетосопротивление (ГМС), а с точки

зрения фундаментальных проблем наибольшее внимание привлекали осцилляции основных магнитных параметров в зависимости от толщины слоев МСР и выяснение физической природы этих явлений. Значительно меньше информации при изучении МСР было получено об особенностях локальных состояний магнитных ионов в МСР, хотя теоретически было показано [1], что имеют место значительные вариации локальных атомных моментов магнитоактивных ионов и соответствующих сверхтонких магнитных полей на ядрах этих ионов.

Вторым важным классом магнитных наноразмерных гетероструктурных систем являются спин-туннельные переходы, в которых процессы квантового туннелирования создают возможность возникновения ГМС, особенно, если при этом используются полуметаллические ферромагнетики, в которых степень спиновой поляризации делокализованных электронов может достигать очень высоких значений.

В настоящем сообщении приводятся результаты экспериментальных исследований структуры, магнитных свойств и сверхтонких полей на ядрах ^{57}Fe в МСР Fe/Al, Fe/Ti, Fe/Pd, Fe/Ta и Fe/Mo, а также исследований магнитных свойств, ядерного спинового эха, кинетических и магнитокинетических свойств спин-туннельных переходов на основе полуметаллических ферромагнитных сплавов Гейслера Ni–Mn–Sb.

2. Синтез МСР осуществлялся по оригинальной методике в разряде с осциллирующими электронами, разработанной авторами. Измерения магнитных свойств осуществлялись с помощью полностью компьютеризированного вибрационного магнитометра, чувствительностью 2×10^{-6} э.м.е., спектры ядерного гамма-резонанса на ядрах ^{57}Fe измерялись на автоматическом спектрометре с источником ^{57}Co в Rh в режиме поглощения; для измерений спектров ядерного спинового эха использовался спектрометр, работающий в диапазоне 70–700 МГц в сверхтонких магнитных полях.

При исследованиях кристаллической структуры МСР рентгеновскими методами было установлено, что минимальным толщинам слоев 6–9 Å отвечает структура интерфейсов соответствующих компонент, а при увеличении толщин возникают рефлексы, соответствующие чистым компонентам и их сателлиты, обусловленные периодичностью сверхструктурного типа.

Характер кривых магнитного гистерезиса МСР свидетельствует о широком многообразии процессов перемagnetизации в этих системах и о возможности существования косвенных обменных взаимодействий антиферромагнитного характера между слоями. Так, в МСР Fe/Ta наблюдались петли гистерезиса, характерные для метамагнитных переходов, а при перпендикулярной ориентации намагничивающего поля по отношению к плоскости МСР для Fe/Al наблюдалась "обратная" петля гистерезиса, когда при уменьшении поля в некотором диапазоне магнитная восприимчивость изменяет знак и становится отрицательной. Наблюдается также значительная магнитная анизотропия в плоскости пленок, связанная с ориентацией магнитного поля при их напылении.

На рисунке 1 представлена петля гистерезиса для МСР [Fe(7 Å)/Ti(8,4 Å)] $\times$ 400: а) полная петля; б) центральная часть петли. Петля имеет "перетянутую" форму, что свидетельствует об антиферромагнитном характере косвенного обмена между магнитными слоями для