

Рис. 6. Зависимость магнетосопротивления $\Delta R/R$ полуметаллического сплава Гейслера NiMnSb от напряженности магнитного поля при температуре 35 К.

Для физической интерпретации этого результата необходимо отметить, что состояние образца сплава с тремя микротрецинами, параллельными друг другу, проходящими через весь образец и ориентированными перпендикулярно направлению тока, представляют собой аналог трех последовательно включенных спин-туннельных переходов. Поверхность скола является весьма гладкой и отличается малой шероховатостью, а воздушные зазоры в самих микротрецинах представляют собой аналог диэлектрических слоев в спин-туннельных переходах. В теоретических работах Мэттона [7] был проведен расчет электропроводности σ при квантовом туннелировании между электродами Со через вакуумную щель. Расчет основан на численных оценках проводимости по методу Кубо–Ландауэра [8] с использованием зонной структуры Со в приближении сильной связи. В этом расчете представилась возможность смоделировать вакуумную щель между электродами Со с помощью матриц перескока в приближении сильной связи. Было показано, что эта модель приводит к таким же значениям туннельного магнетосопротивления, как и при квантовом туннелировании через барьер с сильным диэлектриком. Была построена зависимость спиновой поляризации туннелирующих электронов $P = (\sigma^{\uparrow} - \sigma^{\downarrow})/(\sigma^{\uparrow} + \sigma^{\downarrow})$ от ширины вакуумной щели, выраженной числом обратных параметров перескока, и рассчитана величина туннельного магнетосопротивления $\Delta R/R = 65\%$. В нашем случае столь высокие полученные значения $\Delta R/R$ обусловлены, по-видимому, высокой степенью поляризации туннелирующих электронов в полуметаллическом ферромагнитном сплаве NiMnSb, создающей высокую эффективность спин-туннельных переходов, а также отмеченными выше особенностями магнитных петель гистерезиса этого сплава, а именно, — малыми значениями коэрцитивной силы и остаточной индукции, при которых состояние образца с микротрецинами обладает достаточной устойчивостью. Тот факт, что в нашем случае изменение ориентации намагниченности в контактной паре электродов MiMnSb происходит в слабом внешнем магнитном поле (50 Э при 35 К), обусловлен анизотропией формы этих электродов: один из них имеет форму параллелепипеда, ориентиро-

ванного большой осью вдоль намагничивающего поля, а второй представляет собой тонкую пластину, ориентированную перпендикулярно к намагничивающему полю с большим размагничивающим фактором. В соответствии с этим, при увеличении внешнего поля сперва намагничивается (или перемагничивается) длинный электрод с малым размагничивающим фактором, а затем намагничивается (или перемагничивается) электрод-пластинка с большим размагничивающим фактором. Это и определяет наличие острого и относительно узкого максимума на кривой зависимости магнетосопротивления от внешнего магнитного поля для сплава NiMnSb при температуре 35 К.

Полученные результаты дают возможность широкого использования новых магнитных материалов — полуметаллических ферромагнитных сплавов Гейслера в устройствах спиновой электроники с рекордно высокими значениями туннельного магнетосопротивления.

Список литературы

1. Freeman A J, Fu C L *J. Appl. Phys.* **61** 3356 (1987)
2. Beckmann H, Bergmann G *Phys. Rev. Lett.* **83** 2417 (1999)
3. Guo G Y *Phys. Rev. B* **62** R14609 (2000)
4. Cabria I et al. *Phys. Rev. B* **65** 054414 (2002)
5. Brooks M S S *Physica B* **130** 6 (1985)
6. de Groot R A et al. *Phys. Rev. Lett.* **50** 2024 (1983)
7. Mathon J *Phys. Rev.* **B 56** 11810 (1997)
8. Landauer R *IBM J. Res. Dev.* **32** 306 (1988)

PACS numbers: 61.46.+w, 75.50.Xx

Магнитные молекулярные нанокластеры в сильных магнитных полях

А.К. Звездин, В.В. Костюченко,
В.В. Платонов, В.И. Плис, А.И. Попов,
В.Д. Селемир, О.М. Таценко

1. Введение

В работе выполнены экспериментальные и теоретические исследования зависимости магнитной восприимчивости магнитных молекулярных нанокластеров, имеющих сложные химические формулы и обычно обозначаемых как Mn_6R_6 , V_{15} , $Mn_{12}ac$, от внешнего магнитного поля в сильных полях. Сравнение результатов теоретических расчетов и экспериментальных данных позволяет существенно уточнить данные о характере обменных взаимодействий между магнитными ионами в этих молекулярных кластерах.

Магнитные молекулярные нанокластеры — молекулярные кристаллы, содержащие ионы редкоземельных и переходных металлов [1–3]. Молекулы, являющиеся составными частями этих кристаллов, имеют довольно сложное строение. Их молекулярный вес порядка 10^3 . Каждая молекула содержит несколько десятков обладающих ненулевым спином ионов редкоземельных или переходных металлов (обычно от 10 до 20), которые связаны между собой сильным обменным взаимодействием. Таким образом, молекулярные магнитные нанокластеры занимают промежуточное положение между микроскопическими магнитными объектами (отдельные магнитные ионы) и макроскопическими магнит-

ными материалами, содержащими большое число взаимодействующих между собой магнитных ионов. Поэтому данные материалы часто называют мезоскопическими магнитными материалами.

Энергия взаимодействия между магнитными ионами внутри нанокластера составляет порядка 10^2 К. Энергия магнитного взаимодействия между молекулярными нанокластерами — менее 0,1 К. Следовательно, кристалл, составленный из молекулярных магнитных нанокластеров, можно рассматривать как ансамбль невзаимодействующих мезоскопических магнетиков. Это принципиально новый класс магнитных материалов, который вызывает большой интерес в связи с исследованиями макроскопической квантовой когерентности, макроскопического квантового туннелирования, магнетокалорического эффекта и др. (см., например, [4]). Кроме того, эти материалы вызывают большой интерес из-за очень заманчивых перспектив их практического использования в магнитных запоминающих устройствах с большой плотностью записи информации, квантовых компьютерах и других устройствах обработки информации (см., например, [5, 6]).

В данной работе мы рассмотрим молекулярные магнитные нанокластеры с другой, не совсем традиционной точки зрения — как объект, удобный для исследования обменных взаимодействий. В большинстве магнитных нанокластеров наблюдается антиферромагнитное обменное взаимодействие между магнитными ионами. Тогда в нулевом внешнем магнитном поле основное состояние нанокластера имеет ферримагнитную структуру. С ростом внешнего магнитного поля происходит переход от ферримагнитного состояния к ферромагнитному через ряд скачкообразных изменений полного спина магнитной молекулы, когда энергия Зеемана превышает обменную. Этим скачкам магнитного момента молекулярного нанокластера соответствуют пики на кривой зависимости магнитной восприимчивости от внешнего магнитного поля. Так как число участвующих в обменном взаимодействии спинов сравнительно невелико, то можно, исходя из спинового гамильтонiana, рассчитать теоретически положения пиков и, сравнив результаты расчетов с экспериментальными данными, определить константы обменного взаимодействия между магнитными ионами молекулярного нанокластера. В данной работе экспериментально и теоретически исследована магнитная восприимчивость магнитных молекулярных нанокластеров Mn_6R_6 , V_{15} , $Mn_{12}ac$, что позволило существенно уточнить величину и характер обменных взаимодействий в этих молекулярных нанокластерах.

2. Эксперимент

Измерения магнитной восприимчивости проводились при гелиевой температуре в мегагауссовых полях. Для создания магнитных полей использовался магнитокумулятивный генератор МК-1. В основе работы МК-1 лежит принцип сжатия с помощью взрыва проводящей оболочки, внутри которой создано начальное магнитное поле. Начальное магнитное поле ($B = 16$ Тл) создавалось в тонкостенном многослойном многозаходном соленоиде разрядом конденсаторной батареи ($W = 2$ МДж). В экспериментах использовались однокаскадные генераторы с начальным диаметром каскада 139 мм. Захваченный проводящим цилиндром магнит-

ный поток сжимался продуктами взрыва до диаметра 20 мм. Время сжатия магнитного поля составляет около 16 мкс. В одном опыте проводились измерения сразу от 4 до 8 образцов. Магнитное поле измерялось набором одновитковых индукционных датчиков диаметрами от 0,6 мм до 14,0 мм. Сигналы регистрировались четырехканальными осциллографами Tektronix 784 и Tektronix 744 с разрешением 2 нс на точку. Измерение магнитной восприимчивости выполнялось в компенсационном датчике, состоящем из двух хорошо скомпенсированных индукционных катушек, включенных навстречу друг другу. Степень компенсации катушек тестировалась в высокочастотном магните. Полные площади катушек NS , где S — площадь одного витка, отличались не более чем на 2 %. В одном из каркасов было просверлено отверстие диаметром 1,6 мм для установки исследуемого образца. При помещении образца в одно из катушек сигнал пропорционален производной магнитного момента образца: $V(H) \propto dM/dt + KdB/dt$. Коэффициент K зависит от точности компенсации катушек. Идеальной компенсации катушек невозможно добиться, особенно когда скорость изменения магнитного поля достигает $dB/dt \approx 10^6$ Тл с⁻¹. Однако, если скорость изменения магнитного поля dB/dt является гладкой функцией, наблюдаемые скачки на кривой $V(B)$ могут быть обусловлены только изменением магнитного момента образца.

3. Теория и обсуждение результатов

Mn_6R_6 . Молекулярный магнитный кластер Mn_6R_6 представляет собой кольцо из шести ионов Mn со спином $S_{Mn} = 5/2$, между которыми находятся радикалы со спином $S_R = 1/2$. Согласно полученным в работе [7] экспериментальным данным по измерению магнитной восприимчивости нанокластера, Mn_6R_6 при $H = 0$ в основном состоянии имеет суммарный спин $S_\Sigma = 12$, что можно объяснить наличием антиферромагнитного обменного взаимодействия между ионами Mn и радикалами R.

Экспериментальная зависимость магнитной восприимчивости от внешнего магнитного поля $\chi(H)$ приведена на рис. 1. Характерной особенностью этой зависимости является сильно изменяющееся расстояние между соседними пиками. Аналитические оценки на основе спин-волнового приближения и численные рас-

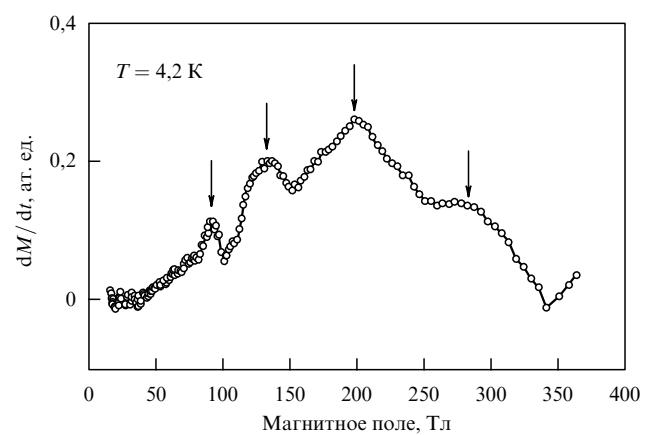


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости молекулярного нанокластера Mn_6R_6 от внешнего магнитного поля.

четы показывают, что эти особенности кривой $\chi(H)$ нельзя объяснить с учетом только двухспиновых (гейзенберговского и биквадратичного) обменных взаимодействий [8]. И только учет трехспинового взаимодействия позволяет получить вполне приемлемое согласие между экспериментальными данными и результатами теоретических расчетов.

Для расчета спиновой структуры и энергии основного состояния молекулярного нанокластера Mn_6R_6 на основе спинового гамильтониана

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & J \sum_{i=1}^{12} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+1} + g\mu_B H \sum_{i=1}^{12} S_i^z + \\ & + J_3 \sum_{j=1}^6 \left[(\mathbf{S}_{2j-1} \mathbf{S}_{2j}) (\mathbf{S}_{2j} \mathbf{S}_{2j+1}) + (\mathbf{S}_{2j} \mathbf{S}_{2j+1}) (\mathbf{S}_{2j-1} \mathbf{S}_{2j}) \right] \end{aligned} \quad (1)$$

использовался модифицированный метод Ланцшоша (см., например, [9, 10]). В гамильтониане (1) мы полагаем, что четные индексы соответствуют ионам Mn, а нечетные — радикалам и, кроме того, $S_{i+12} \equiv S_i$. В формуле (1) первое слагаемое описывает гейзенберговское обменное взаимодействие, второе — зеемановскую энергию во внешнем поле, а третье — трехспиновое взаимодействие.

Положение пиков восприимчивости определялось из условия равенства минимальных энергий для состояний с различным суммарным спином при различных значениях отношения обменных параметров J_3/J . Затем результаты расчетов сравнивались с экспериментальными данными. Каждый пик на кривой зависимости

магнитной восприимчивости от внешнего поля соответствует увеличению суммарного спина молекулярного кластера Mn_6R_6 на 1. Изменению суммарного спина от $S_\Sigma = 12$ до $S_\Sigma = 18$ должно соответствовать 6 пиков на экспериментальной кривой $\chi(H)$. Из-за более низкой разрешающей способности измерительной аппаратуры в полях больше 250 Тл три последних близко расположенных пика на этой кривой слились в один широкий пик. Это затрудняет детальное сравнение теоретических и экспериментальных данных. Расчеты показывают, что лучшее согласие с экспериментальными данными достигается при отождествлении четвертого пика с переходом $S_\Sigma = 15 \rightarrow S_\Sigma = 16$. В этом случае расчетные значения обменных констант равны $J = 40 \text{ см}^{-1}$ и $J_3/J = 0,14$, а дисперсия составляет менее 10 %.

V₁₅. Молекулярный магнитный кластер V₁₅ содержит пятнадцать магнитных ионов V⁴⁺, каждый из которых имеет спин 1/2. Ионы V⁴⁺ расположены в вершинах двух плоских шестиугольников и одного треугольника между ними. Схема обменных взаимодействий между ионами кластера приведена на рис. 2. Все обменные взаимодействия антиферромагнитные, поэтому в основном состоянии полный спин кластера равен 1/2. Спиновый гамильтониан молекулярного кластера V₁₅ имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{i=1}^{15} g\mu_H S_i^z + J_0 (\mathbf{S}_a \mathbf{S}_b + \mathbf{S}_b \mathbf{S}_c + \mathbf{S}_c \mathbf{S}_a) + \\ & + J[(\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_5 \mathbf{S}_6) + ()'] + \\ & + J'[(\mathbf{S}_2 \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4 \mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_6 \mathbf{S}_1) + ()'] + \\ & + J''[(\mathbf{S}_2 \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_4 \mathbf{S}_6 + \mathbf{S}_6 \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_5 \mathbf{S}_1) + ()'] + \\ & + J_1 (\mathbf{S}_a \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_b \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_c \mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_a \mathbf{S}_{2'} + \mathbf{S}_b \mathbf{S}_{4'} + \mathbf{S}_c \mathbf{S}_{6'}) + \\ & + J_2 (\mathbf{S}_a \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_b \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_c \mathbf{S}_6 + \mathbf{S}_a \mathbf{S}_{1'} + \mathbf{S}_b \mathbf{S}_{3'} + \mathbf{S}_c \mathbf{S}_{5'}) . \end{aligned} \quad (2)$$

Символ ()' обозначает выражение, аналогичное предыдущей круглой скобке, но включающее спины верхнего шестиугольника (см. рис. 2).

Как показано в работе [11], при $H = 3$ Тл происходит изменение спиновой структуры кластера (проекции спинов ионов, расположенных в вершинах треугольника, становятся равными $S_a^z = S_b^z = S_c^z = 1/2$), в результате чего суммарный спин кластера становится равным 3/2. В работе [12] показано, что в сильных магнитных полях происходит дальнейшая трансформация спиновой структуры от ферримагнитной ($S_\Sigma = 3/2$) к ферромагнитной ($S_\Sigma = 15/2$) посредством трех скачков равной амплитуды $\Delta S = 2$. Для значений обменных параметров, которые приведены в [11] и имеют оценочный характер, величины полей, соответствующие этим скачкам, равны 371, 650 и 929 Тл. Экспериментальные исследования в магнитных полях до 450 Тл показывают наличие пиков на кривой зависимости магнитной восприимчивости от внешнего магнитного поля при 200 и 350 Тл [13]. Экспериментально наблюдаемым значениям пиков соответствуют, например, следующие значения обменных интегралов: $J = 490 \text{ K}$, $J' = J_1 = 80 \text{ K}$, $J'' = J_2 = 161 \text{ K}$ [13]. Однако имеющихся в настоящее время экспериментальных данных недостаточно для однозначного определения обменных констант.

Mn₁₂ac. Спиновая структура магнитного молекулярного кластера Mn₁₂ac представляет собой тетраэдр из ионов Mn⁴⁺ со спином 3/2, окруженный восемью ионами Mn³⁺ со спином 2. Спины ионов Mn⁴⁺ и Mn³⁺ ориенти-

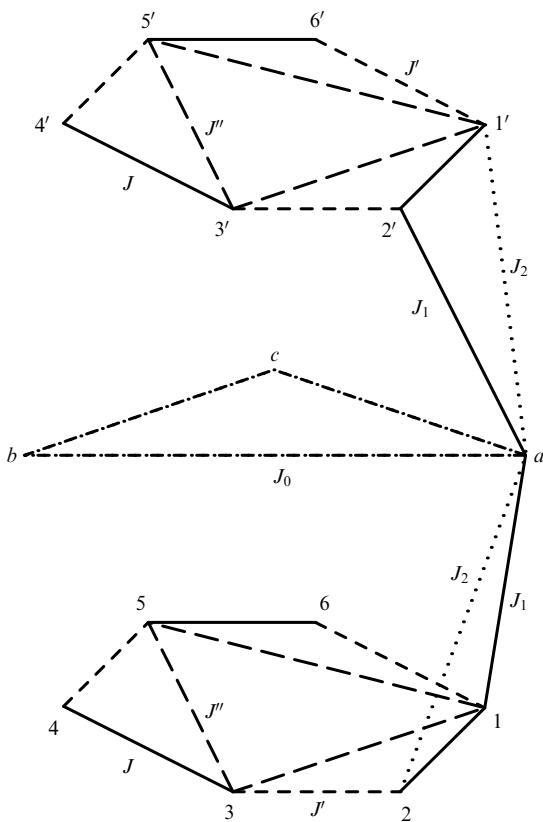


Рис. 2. Структура обменных взаимодействий между ионами молекулярного нанокластера V₁₅.

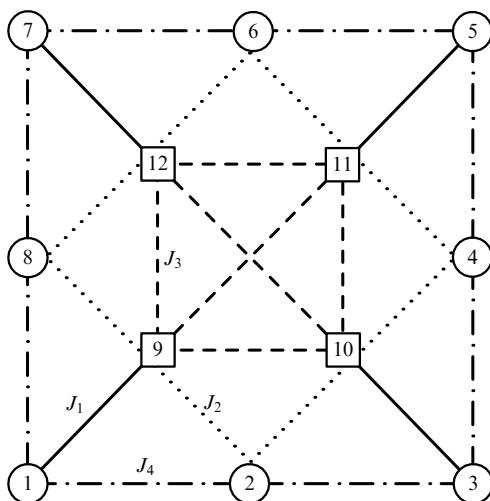


Рис. 3. Структура обменных взаимодействий между ионами молекулярного нанокластера Mn₁₂ac от внешнего магнитного поля. □ — Mn⁴⁺ ($S = 3/2$), ○ — Mn³⁺ ($S = 2$).

рованы антипараллельно, и в основном состоянии молекулярный кластер имеет суммарный спин $S = 10$. Схема обменных взаимодействий внутри кластера приведена на рис. 3. Спиновый гамильтониан молекулярного кластера Mn₁₂ac имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g\mu H \sum_{i=1}^{12} S_i^z + J_1(S_1S_9 + S_3S_{10} + S_5S_{11} + S_7S_{12}) + \\ & + J_2(S_2S_9 + S_2S_{10} + S_4S_{10} + S_4S_{11} + \\ & + S_6S_{11} + S_6S_{12} + S_8S_{12} + S_8S_9) + \\ & + J_3(S_9S_{10} + S_{10}S_{11} + S_{11}S_{12} + S_9S_{12} + \\ & + S_9S_{11} + S_{10}S_{12}) + J_4(S_1S_2 + S_2S_3 + S_3S_4 + \\ & + S_4S_5 + S_5S_6 + S_6S_7 + S_7S_8 + S_1S_8). \end{aligned} \quad (3)$$

Согласно данным работы [14], в основном состоянии молекулярный кластер Mn₁₂ac имеет спин $S_{\Sigma} = 10$, что является результатом доминирующего антиферромагнитного взаимодействия J_1 (см. рис. 3) между ионами Mn³⁺ и Mn⁴⁺. Эти данные согласуются с результатами расчетов, выполненных в приближении функционала локальной плотности [15]. На основе этих данных в работе [16] была разработана схема теории возмущений, позволяющая аналитически рассчитать положение пиков на кривой зависимости магнитной восприимчивости от внешнего магнитного поля для Mn₁₂ac. При $J_2 = J_3 = J_4 = 0$ переход во внешнем поле от ферромагнитного состояния к ферромагнитному происходит через три квантовых скачка, в каждом из которых спин изменяется на 4. Учет обменных взаимодействий J_2 , J_3 и J_4 приводит к расщеплению каждого из этих пиков на 4. Согласно экспериментальным данным [17], расщепление центрального пика очень мало. Из этого условия в [17] определены значения обменных констант $J_1 = 122 \text{ см}^{-1}$, $J_2 = 60 \text{ см}^{-1}$, $J_3 = -11,2 \text{ см}^{-1}$, $J_4 = 30 \text{ см}^{-1}$. Их значения близки к полученным в [14, 18], но лежат за пределами применимости теории возмущений. Выполненные нами численные расчеты показывают, что ни один из пред-

ложенных ранее наборов обменных констант не позволяет получить приемлемое согласие с экспериментальными данными и нужны дальнейшие теоретические исследования.

4. Заключение

Выполненные в работе совместные теоретические и экспериментальные исследования перестройки спиновой структуры в сильных магнитных полях позволяют существенно уточнить представления о характере обменных взаимодействий в магнитных молекулярных кластерах.

Экспериментальные данные по магнитной восприимчивости для нанокластера Mn₆R₆ нельзя объяснить на основе двухспинового взаимодействия. Учет трехспинового взаимодействия дает удовлетворительное согласие между экспериментальными данными и результатами теоретических расчетов.

Предложенный набор значений обменных параметров позволяет получить количественное согласие с экспериментальными данными по магнитной восприимчивости молекулярного кластера V₁₅, но экспериментальных данных слишком мало для однозначного выбора констант обменного взаимодействия.

Экспериментальные данные по магнитной восприимчивости для нанокластера Mn₁₂ac согласуются с предсказаниями теории качественно, но не количественно. Нужны дальнейшие теоретические исследования.

Список литературы

1. Sessoli R et al. *Nature* **365** 141 (1993)
2. Thomas L et al. *Nature* **383** 145 (1996)
3. Wernsdorfer W, Sessoli R *Science* **284** 133 (1999)
4. Chudnovsky E M, Tejada J *Macroscopic Quantum Tunneling of the Magnetic Moment* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1998)
5. Kahn O, Martinez C J *Science* **279** 44 (1998)
6. Tejada J et al. *Nanotechnology* **12** 181 (2001)
7. Caneschi A et al. *J. Am. Chem. Soc.* **110** 2795 (1988)
8. Kostyuchenko V V et al. (submitted to *Phys. Rev. B*)
9. Gagliano E R et al. *Phys. Rev. B* **34** 1677 (1986)
10. Dagotto E *Rev. Mod. Phys.* **66** 763 (1994)
11. Chiorescu I et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 3454 (2000)
12. Звездин А К и др. *ФТТ* **43** 177 (2001)
13. Платонов В В и др. *ФТТ* **44** 2010 (2002)
14. Sessoli R et al. *J. Am. Chem. Soc.* **115** 1804 (1993)
15. Boukhvalov D W et al., cond-mat/0110488
16. Звездин А К, Попов А И *ЖЭТФ* **109** 2115 (1996)
17. Platonov V V et al. (submitted to *Phys. Rev. B*)
18. Raghu C et al. *Phys. Rev. B* **64** 064419 (2001)

PACS numbers: 61.46.+w, 75.50.Xx

Субмиллиметровая спектроскопия электронных переходов и макроскопическое квантовое туннелирование намагниченности в молекулярных нанокластерах

А.А. Мухин, А.С. Прохоров, Б.П. Горшунов,
А.К. Звездин, В.Д. Травкин, М. Дрессель

Методом субмиллиметровой ЛОВ-спектроскопии (ЛОВ — лампа обратной волны) в диапазоне частот 3–33 cm^{-1} проведены комплексные исследования структуры низких энергетических уровней основного мультиплета

© А.А. Мухин, А.С. Прохоров, Б.П. Горшунов,
А.К. Звездин, В.Д. Травкин, М. Дрессель 2002