

Магнитная восприимчивость нанокластера V_{15} в мегагауссных магнитных полях

© В.В. Платонов, О.М. Таценко, В.И. Плис*, А.И. Попов*, А.К. Звездин**, В. Barbara***

ВНИИЭФ,

607188 Саров, Россия

* Московский государственный институт электронной техники,

103498 Москва, Россия

** Институт общей физики Российской академии наук,

117942 Москва, Россия

*** Laborat. De Magn. Lois Neel, CNRS,

38042 Grenoble, France

E-mail: aip_2001@mail.ru

(Поступила в Редакцию 8 января 2002 г.)

Проведено экспериментальное исследование поведения магнитной восприимчивости низкоспинового кластера V_{15} в ультрасильных магнитных полях до 550 Т при низких температурах. Сверхсильные магнитные поля создавались взрывомагнитным генератором типа МК-1. В полях $B_1 = 200$ Т и $B_2 = 350$ Т обнаружены аномалии восприимчивости. Сделан вывод о том, что эти аномалии являются начальной фазой трансформации в поле магнитной структуры кластера от квазиферримагнитной к ферромагнитной. Такая трансформация при низких температурах происходит путем дискретных квантовых скачков. Экспериментальные данные сопоставляются с теоретическими результатами.

В настоящее время большой интерес вызывают магнитные нанокластеры, содержащие d - или f -ионы ($Mn_{12}Ac$, Fe_6 , Fe_8 , Fe_{10} , Fe_{17} , V_{12} и т.д.) [1–11], большинство из которых представляет собой металлоорганические молекулы с гигантским спином. Эти кластеры являются мезоскопическими объектами, в поведении которых наряду со специфическими квантовыми особенностями, характерными для индивидуальных атомов, появляются и классические черты, присущие объемным монокристаллам. Они образуют молекулярные кристаллы, в которых сохраняют свою индивидуальность, поскольку связь между кластерами достаточно слабая. Уникальное свойство таких систем заключается в молекулярной бистабильности [12] и наличии в них макроскопического квантового туннелирования намагниченности [5,8,12,13]. Эти явления несомненно представляют интерес для понимания фундаментальных проблем магнетизма. До недавнего времени исследовались только кластеры с целым спином, такие как $Mn_{12}Ac$ ($S = 10$ в основном состоянии), Fe_8 ($S = 10$ в основном состоянии), Mn_6R_6 ($S = 12$ в основном состоянии) и т.д. Однако для наиболее глубокого понимания физики магнитных нанокластеров целесообразно исследовать кластеры с полуцелым спином, к числу которых относится магнитный кластер V_{15} .

Кроме того, необходимо знание обменных взаимодействий между магнитными ионами, входящими в состав кластера. Наиболее прямым методом исследования этих взаимодействий является изучение полной кривой намагничивания в мегагауссных магнитных полях. Именно в этом и состоит цель данной работы, которая посвящена исследованию поведения магнитной восприимчивости кластера V_{15} в ультрасильных магнитных полях.

1. Эксперимент

В настоящей работе было проведено измерение магнитной восприимчивости поликристалла, образованного молекулами V_{15} — полиоксиванадата ($K_6[V_{15}^{IV}As_6O_{42}(H_2O)] \cdot 8H_2O$). Эти кристаллы обладают тригональной симметрией (пространственная группа $R\bar{3}$ с $a = 14.029 \text{ \AA}$, $\alpha = 79.26^\circ$, $V = 2632 \text{ \AA}^3$ [11,14]). Элементарная ячейка содержит два кластера V_{15} . Кластер V_{15} состоит из пятнадцати ионов V^{IV} , каждый из которых обладает спином $S = 1/2$. Ионы V^{IV} находятся в вершинах двух плоских шестиугольников и треугольника, расположенного между ними. Схематически структура кластера представлена на рис. 1. Каждый шестиугольник кластера содержит три пары сильно связанных спинов ($J \approx -800$ К); каждый спин иона, принадлежащего треугольнику, связан с двумя парами спинов, одна из которых принадлежит верхнему шестиугольнику, а вторая — нижнему ($J' \approx J_1 \approx -150$ К, $J'' \approx J_2 \approx -300$ К). Обменное взаимодействие между спинами, расположенными в углах треугольника, весьма мало ($J_0 \approx -2.5$ К [15]). Магнитное (дипольное) взаимодействие между спинами соседних кластеров пренебрежимо мало (несколько мК). В основном состоянии спин кластера равен $S = 1/2$. Это значение спина формируется в результате антиферромагнитных взаимодействий между ионами V^{IV} [14], поэтому такой кластер может рассматриваться как многоподрешеточный ферримагнетик на молекулярном уровне. Внешнее магнитное поле индуцирует трансформацию магнитной структуры от квазиферримагнитной со спином $S = 3/2$ к ферромагнитной со спином $S = 15/2$. Согласно [16], эта трансформация должна происходить в области ультрасильных магнит-

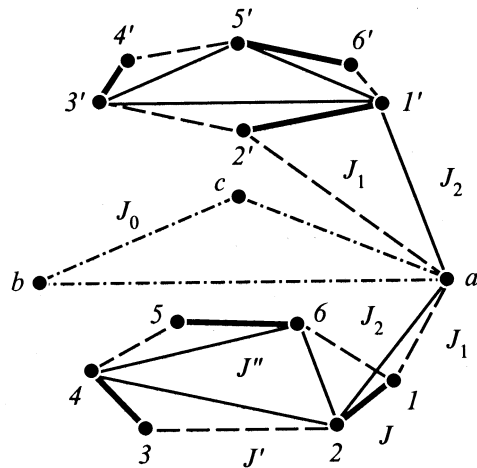


Рис. 1. Схематическая структура кластера V_{15} и обменные взаимодействия между ионами ванадия.

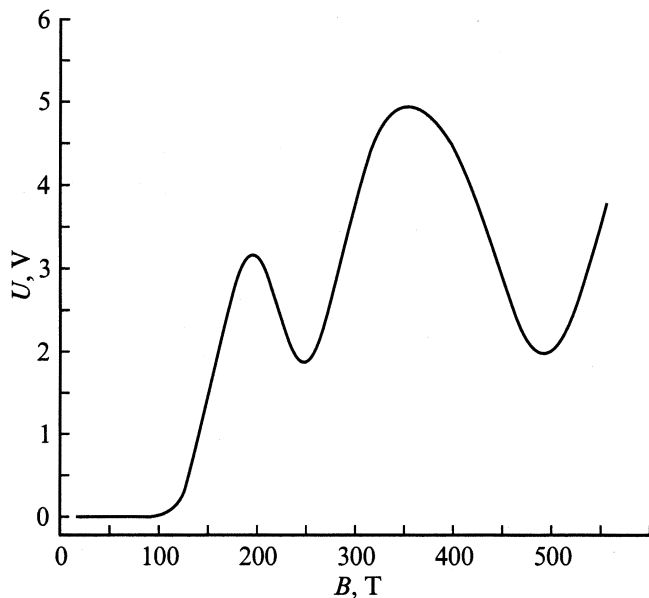


Рис. 2. Зависимость сигнала с индукционного датчика дифференциальной магнитной восприимчивости dM/dt от магнитного поля.

ных полей посредством трех квантовых скачков при низких температурах.

Измерения магнитной восприимчивости проводились при гелиевой температуре в полях до 550 Т. Для создания магнитных полей применялся магнитокумулятивный генератор МК-1 [17]. Он использовался в однокаскадном варианте (без промежуточных внутренних каскадов) для получения гладкого импульса магнитного поля и эффективности использования полезного объема. В одном опыте проводились измерения сразу для нескольких образцов (от четырех до восьми). Начальное магнитное поле ($B \approx 16$ Т) создавалось в тонкостенном многослойном многозаходном соленоиде разрядом конденсаторной

батареи ($W = 2$ МДж). Захваченный проводящим цилиндром магнитный поток сжимался продуктами взрыва до диаметра 20 мм. Время сжатия магнитного поля составляет около $16 \mu\text{s}$. Полезный объем при максимальном значении магнитного поля представлял собой цилиндр с размерами, ориентировочно равными: диаметр — 20 мм, длина — 100 мм. Образцы и датчики магнитного поля устанавливались на стеклотекстолитовой пластине и находились непосредственно в жидком гелии проточного криостата. Магнитное поле измерялось набором одновитковых индукционных датчиков диаметрами от 0.6 до 14.0 мм (использовался провод ПЭТВ-2). Сигналы регистрировались четырехканальными осциллографами Tektronix 784 и Tektronix 744 с разрешением 2 нс/Т.

Измерение магнитной восприимчивости выполнялось в компенсационном датчике, представляющем собой две хорошо скомпенсированные индукционные катушки, включенные навстречу друг другу. Провод ПЭТВ-2 диаметром $71 \mu\text{m}$ укладывался в спиральных канавках двух каркасов из капролона диаметром 2 мм (по $N = 9$ витков). 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 одну из катушек сигнал пропорционален производной магнитного момента образца $V(B) \propto dM/dt + KdB/dt$. Коэффициент K зависит от точности компенсации катушек. Идеальной компенсации катушек невозможно добиться, особенно когда скорость изменения магнитного поля достигает $dB/dt \approx 10^6$ Т/с. 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.

На рис. 2 показана осциллограмма сигнала с индукционного датчика дифференциальной магнитной восприимчивости dM/dt . В полях ~ 200 и 350 Т наблюдаются скачки сигнала, которые могут быть обусловлены изменениями магнитного момента образца при дискретных квантовых переходах спиновой структуры кластера V_{15} .

2. Обсуждение результатов

В [16] было проведено теоретическое исследование процесса перестройки спиновой структуры кластера V_{15} и получены аналитические выражения, описывающие поведение намагниченности кластера в зависимости от индукции магнитного поля B и температуры T . Приведенное в [16] выражение для магнитного момента кластера можно представить в виде

$$M(B) = 4\mu_B \frac{\sum_{S=0}^3 S(3S - S^2 + 2) \exp\left(-\frac{E(S,B)}{kT}\right)}{\sum_{S=0}^3 (3S - S^2 + 2) \exp\left(-\frac{E(S,B)}{kT}\right)} + 3\mu_B, \quad (1)$$

где

$$E(S, B) = -S \left[\tilde{J} - \frac{2-S}{4} (J' + 2J'') + 2\mu_B B \right],$$

$$\tilde{J} = J - \frac{1}{4} (J_1 + J_2), \quad (2)$$

J, J_1, J', J_2, J'' — интегралы обменных взаимодействий между ионами V^{IV} (рис. 1).

Исходя из (1), можно легко получить выражение для магнитной восприимчивости

$$\chi(B, T) = \left(\partial M(B, T) / \partial B \right)_T$$

$$= \frac{8\mu_B^2}{kT} \left\{ \frac{\sum_{S=0}^3 S^2 (3S - S^2 + 2) \exp\left(-\frac{E(S, B)}{kT}\right)}{\sum_{S=0}^3 (3S - S^2 + 2) \exp\left(-\frac{E(S, B)}{kT}\right)} - \left(\frac{M(B, T)}{2\mu_B} - \frac{3}{4} \right)^2 \right\}. \quad (3)$$

Из (2) следует, что в полях

$$B_1 = \frac{1}{2\mu_B} \left(-\tilde{J} + \frac{J' + 2J''}{4} \right),$$

$$B_2 = -\frac{1}{2\mu_B} \left(\tilde{J} + \frac{J' + 2J''}{4} \right),$$

$$B_3 = -\frac{1}{2\mu_B} \left(\tilde{J} + \frac{3}{4} (J' + 2J'') \right) \quad (4)$$

происходит пересечение нижних энергетических уровней кластера. Данное обстоятельство должно приводить к возникновению при B_1, B_2, B_3 резких аномалий (в случае низких температур) в поведении намагниченности (1) и магнитной восприимчивости $\chi(B, T)$ (3). Для значений обменных интегралов $J = -800$ К, $J' \approx J_1 \approx -150$ К, $J'' \approx J_2 \approx -300$ К [14], которые имеют оценочный характер, величины B_1, B_2 и B_3 , согласно (4), равны 371, 650 и 929 Т. Экспериментально аномалии дифференциальной магнитной восприимчивости обнаружены в полях $B_1 = 200$ Т, $B_2 = 350$ Т (рис. 2), что существенно отличается от теоретических значений. Обнаруженным аномалиям магнитной восприимчивости удовлетворяют следующие значения обменных интегралов: $J = -490$ К, $J' = J_1 = -80$ К, $J'' = J_2 = -161$ К. Здесь следует отметить, что процедура сопоставления теоретических данных с полученными в работе экспериментальными результатами не позволяет сделать однозначный выбор параметров обмена. При определении величин J, J', J_1, J'', J_2 мы воспользовались соотношениями $J' \approx J_1, J'' \approx J_2$ [14].

Таким образом, в работе экспериментально (в полях до 550 Т) и теоретически исследована индуцированная мегагауссными магнитными полями перестройка спиновой структуры магнитного нанокластера V_{15} . Показано,

что переход от квазиферромагнитной структуры спинов V^{IV} к квазиферромагнитной происходит при низких температурах посредством трех квантовых скачков. Экспериментальные данные сопоставляются с теоретическими результатами. Установлено, что использование приведенных в [14] значений обменных интегралов не позволяет количественно описать наблюдаемую экспериментально начальную стадию процесса перестройки спиновой структуры кластера V_{15} . Предложен набор обменных параметров, позволяющих количественно согласовать теоретические результаты с экспериментальными. Для наблюдения полной картины квантовых скачков спиновой структуры V_{15} требуются поля до 10^3 Т.

Список литературы

- [1] D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli. *Science* **265**, 1054 (1994).
- [2] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, H.A. Novak. *Nature* **356**, 141 (1993).
- [3] J.R. Friedman, M.P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3830 (1996).
- [4] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara. *Nature* **383**, 145 (1996).
- [5] V.V. Dobrovitski, A.K. Zvezdin. *Europhys. Lett.* **38**, 377 (1997).
- [6] D. Gatteschi, L. Pardi, A.L. Barra, A. Muller, J. Doring. *Nature* **354**, 465 (1991).
- [7] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5872 (1991).
- [8] L. Gunther. *Europhys. Lett.* **39**, 1 (1997).
- [9] А.К. Звездин, А.И. Попов. *ЖЭТФ* **109**, 2115 (1996).
- [10] A.L. Barra, P. Debrunner, D. Gatteschi, C.H. Schultz, R. Sessoli. *Europhys. Lett.* **35**, 133 (1996).
- [11] A. Muller, J. Doring. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, 1721 (1991).
- [12] O. Kahn, C. Jay Martinez. *Science* **279**, 44 (1998).
- [13] A.K. Zvezdin, V.V. Dobrovitski, B.N. Harmon, M.I. Katsnelson. *Phys. Rev.* **B58**, 14 733 (1998).
- [14] D. Gatteschi, L. Pardi, A.L. Barra, A. Muller. *Mol. Eng.* **3**, 157 (1993).
- [15] I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, A. Muller, H. Bogge, B. Barbara. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3454 (1999).
- [16] А.К. Звездин, В.И. Плис, А.И. Попов, В. Barbara. *ФТТ* **47**, 1, 177 (2001).
- [17] А.И. Павловский, Р.З. Людаев. В сб.: Вопросы современной экспериментальной науки и техники / Под ред. А.П. Александрова. Наука, Л. (1984). С. 206.