

05,13,12

Влияние контакта с поверхностью металла на магнитную релаксацию в мономолекулярных магнитах в нулевом магнитном поле

© Е.И. Куницына¹, Р.Б. Моргунов^{1,2,3,¶}, Р.А. Валеев³, В.П. Пискорский³, М.В. Бурканов³

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

² Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

³ Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов научно-исследовательского центра „Курчатовский институт“, Москва, Россия

¶ E-mail: spintronics2022@yandex.ru

Поступила в Редакцию 16 февраля 2024 г.

В окончательной редакции 16 февраля 2024 г.

Принята к публикации 19 февраля 2024 г.

Обнаружено появление релаксационных максимумов на частотной зависимости магнитной восприимчивости при смешивании ферромагнитных размагниченных микрочастиц металлического сплава PrDyFeCoB с комплексом молекулярного магнетика на основе эрбия. При 2 К ферромагнитные микрочастицы металла, как и молекулярные комплексы не проявляли магнитной релаксации в диапазоне частот 0.1–1400 Hz, доступном для SQUID магнитометра. В прессованной смеси композитного материала из этих компонентов сигнал магнитной релаксации имеет максимум при ~ 1 kHz. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) композитного материала и сравнение спектров XPS со спектрами исходных компонентов композита показало, что десятикоординированный комплекс окисляется до восьмикординированного в результате контакта с поверхностью размагниченных металлических микрошариков.

Ключевые слова: молекулярные магнетики, гибридизация молекулярных орбиталей, магнитная релаксация, композитные материалы.

DOI: 10.61011/FTT.2024.03.57480.28

1. Введение

Молекулярные магниты (ММ) представляют собой металл-органические комплексы, в которых ион металла окружен органическими атомами, создающими определенную симметрию кристаллического поля и задающими таким образом расщепление энергетических электронных уровней в ионе металла. Как правило, имеется стратегия химической модификации таких комплексов в процессе их приготовления в результате многостадийных химических реакций. Это позволяет регулировать поле лигандов внутри комплексов и управлять магнитной релаксацией металлических ионов в них. В кристаллической решетке комплексы связаны ван-дер-ваальсовыми силами, так что магнитные взаимодействия между ними весьма малы. Это обеспечивает изоляцию отдельных комплексов и возможность обсуждать единственный комплекс, как наноманит, который способен переключаться внешним магнитным полем в разные состояния его намагниченности. Современная физика молекулярного магнетизма разнообразна и востребована, как для создания кубитов и квантовых регистров на отдельных ММ, так и для других одномолекулярных устройств (см. например обзоры [1,2]).

Одна из стратегий управления электронным состоянием ММ заключается в их модификации поверхностью

металлов [3–6]. В литературе упоминается несколько возможных механизмов влияния поверхности металла на электронные процессы в комплексах, расположенных на ней: 1) гибридизация молекулярных орбиталей комплекса, 2) ориентирование оси молекулярного комплекса поверхностью, 3) ионизация комплекса при переходе электрона между ним и поверхностью металла, 4) влияние магнитного поля рассеяния ферромагнитного металла на спиновые переходы внутри комплекса, 5) химическая реакция окисления комплекса кислородом, имеющимся на поверхности металла. Первоначальные эксперименты в этой области показали, что диамагнитные металлы (платина, золото) способны значительно влиять на ММ путем гибридизации молекулярных орбиталей комплексов [3,6,7]. В последнее время значительный интерес привлекают эксперименты, в которых для создания контакта с ММ выбирается сверхпроводящий [7–9] или ферромагнитный металл [4–6]. В обоих этих случаях модификация электронных состояний и процессов спиновой релаксации комплексов дополнительно управляется зеемановским взаимодействием, возникающим в результате поля рассеяния сверхпроводника или ферромагнетика. Так, например, при создании композитов ММ с ферромагнитным материалом, последний способен сохранять внутреннее остаточное магнитное поле, которое является регулятором скорости

магнитной релаксации в ММ. Это несет значительные улучшения в ряде случаев потому, что магнитное поле тормозит магнитную релаксацию, блокируя ее рамановскую и орбаховскую части [4–6]. В результате, даже те ММ, которые имеют слишком быструю релаксацию в отсутствие магнитного поля и потому непригодны для квантовых логических операций, могут быть функционализированы путем их внедрения в сверхпроводящую или ферромагнитную матрицу. Остаточное магнитное поле в такой среде даже в отсутствие внешнего магнитного поля поддерживает замедленную релаксацию спинов, обеспечивая условия декогеренции кубита. При этом часто остается неясным, действуют ли одновременно с зеемановским взаимодействием и контактные факторы, которые наблюдаются для диамагнитных металлов. В частности, в работах [4–6], в которых для интерпретации полученных результатов рассматривали поле рассеяния ферромагнетика, осталась неясной роль других, перечисленных выше каналов воздействия поверхности на комплексы. В частности, не были представлены данные о том, какова релаксация в композите с размагниченными ферромагнитными частицами.

Цель работы заключается в создании условий для установления роли контакта ММ с поверхностью размагниченного ферромагнетика в магнитной релаксации комплексов Er^{3+} в условиях, когда зеемановское взаимодействие ММ с его магнитным полем отсутствует, как и внешнее магнитное поле.

2. Методика и образцы

Молекулярные комплексы $[\text{Er}(\text{HL})(\text{L})] \cdot 4\text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $\text{L} = \text{DAPBH} = 2,6\text{-bis(phenylhydrazone)pyridine}$ содержит крмесов ион Er^{3+} в основном состоянии $^4I_{15/2}$ с высоким угловым моментом $J = 15/2$. Комплексы были синтезированы в [10], где была установлена их атомная структура (рис. 1, *a*). Кристаллическая решетка молекулярных микрокристаллов отвечает пространственной группе $P2_12_12_1$ [10]. В этих комплексах в нулевом магнитном поле магнитная релаксация при частотах 0.1–1400 Hz не наблюдается, т.е. действительная χ' и мнимая χ'' части магнитной восприимчивости были постоянны (рис. 1, *b* и *c*). Однако приложение магнитного поля 1.5 kOe вызывает появление максимумов действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости в этом частотном диапазоне, что соответствует магнитной релаксации в [10]. Магнитное поле снимает барьер $U_{\text{эф}} = 87$ K, который возникает в результате спин-орбитального взаимодействия, блокирующего релаксацию спинов [10].

Другая составляющая композита состояла из микрочастиц PrDyFeCoB со средним диаметром 10 μm , которые обладают высокой коэрцитивной силой 20 kOe при 2 K и обычно используются для создания спеченных магнитов (рис. 2, *a*). Подробные сведения об изготовлении и свойствах этих частиц представлены в [11]. Эти частицы

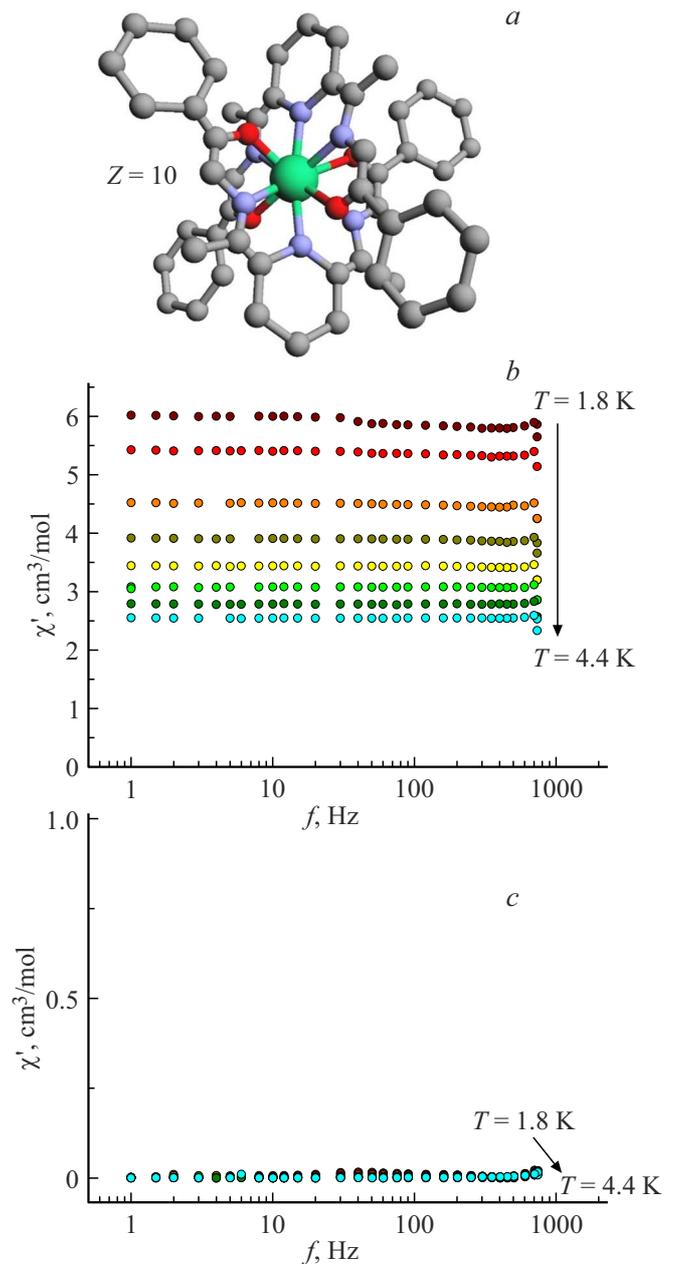


Рис. 1. *a* — атомная структура комплекса $[\text{Er}(\text{HL})(\text{L})] \cdot 4\text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (зеленый шар — атом Er, фиолетовые шары — атомы N, красные — атомы O, а серые — атомы C); *b, c* — зависимости действительной χ' и мнимой χ'' частей магнитной восприимчивости от частоты для порошка комплекса $[\text{Er}(\text{HL})(\text{L})] \cdot 4\text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в отсутствие микрочастиц в нулевом DC-поле в диапазоне температур $T = 1.8\text{--}4.4$ K.

были размагничены в переменном магнитном поле, так что остаточное магнитное поле, которое они могли бы создавать в композите не превышало 10 Oe, что практически не отличается от нулевого поля, поскольку не приводит к появлению магнитной релаксации в доступном для SQUID-магнетометра частотном диапазоне. Действительная χ' и мнимая χ'' части магнитной вос-

приемчивости микрочастиц не проявляли максимумов на частотной зависимости при той температуре, при которой исследовали магнитную релаксацию комплексов эрбия в композите (рис. 2, *b*).

Пластинки композита диаметром 5 и толщиной 1 mm прессовали механическим прессом из смеси 85 vol.% микрочастиц и 15 vol.% комплекса. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были получены спектры, характеризующие степень окисления элементов на глубине ~ 1 nm. Спектрометр РФЭС был марки Specs PHOIBOS 150 MCD-9, оборудованный рентгеновским катодом с излучением $Mg K\alpha$ энергией 1253.6 eV и с электронной пушкой SPECS FG20. Полный спектр записан с шагом 1 eV, а локальные спектры отдельных линий — с шагом 0.1 eV. Композитный образец был помещен при РФЭС измерениях на поверхность проводящей углеродной ленты в ультравысоком вакууме $3 \cdot 10^{-8}$ Pa.

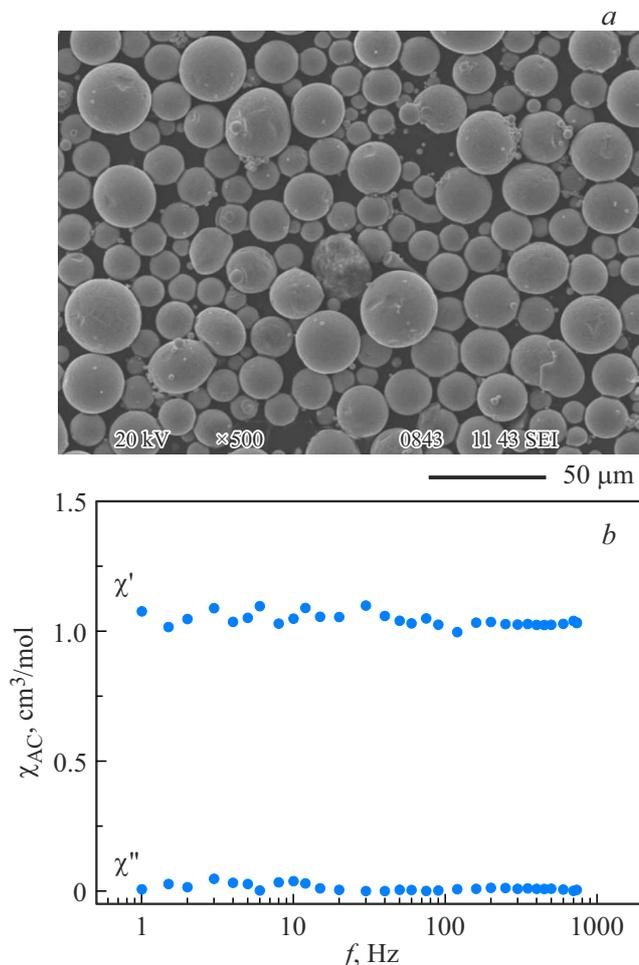


Рис. 2. *a* — изображение ферромагнитных микрочастиц в электронном микроскопе; *b* — зависимости действительной χ' и мнимой χ'' частей магнитной восприимчивости микрочастиц от частоты переменного магнитного поля, записанные в постоянном поле $H_{DC} = 0$ Oe при температуре 2 K без предварительного намагничивания в отсутствие комплексов эрбия.

Магнитные измерения были проведены с помощью магнитометра SQUID MPMS XL, Quantum Design. Измерения магнитной восприимчивости были произведены в переменном магнитном поле с амплитудой 4 Oe при частотах в диапазоне 0.1–1400 Hz в температурном диапазоне 1.8–5 K. Были записаны действительная χ' и мнимая χ'' части магнитной восприимчивости.

3. Экспериментальные результаты

Спрессованная пластинка композита, состоящего из микрочастиц и порошка комплекса эрбия (рис. 3, *a*), демонстрирует типичные для магнитной релаксации частотные зависимости действительной и мнимой части магнитной восприимчивости (рис. 3, *b* и *c*). Поскольку микрочастицы были размагничены, а создаваемое ими магнитное поле 10 Oe было мало, это означает, что один лишь контакт микрочастиц с комплексами эрбия приводит к снижению скорости магнитной релаксации. В отсутствие контакта с металлической поверхностью в нулевом поле такая релаксация конечно тоже была, но она имела место при высоких частотах ~ 10 –100 kHz, недоступных для SQUID-магнитометра. Поэтому прессование смеси микрочастиц и комплексов приводит к снижению частоты релаксации, оказывая на комплексы такой же по знаку эффект, как приложение внешнего магнитного поля в [12].

Контакт металлической поверхности с комплексами мог приводить к химической модификации комплексов. Для проверки этого предположения на внутренней поверхности пластинки композита, полученной на её срезе, были исследованы спектры РФЭС для всех химических элементов, входящих в микрочастицы и в комплексы. Изменения спектров химических элементов в результате прессования были обнаружены только для $4d$ оболочки Er^{3+} и для оболочки $1s$ кислорода. Остальные элементы демонстрировали одинаковые спектры до и после прессования. На рис. 4 приведено сравнение спектров РФЭС эрбия и кислорода в исходных чистых комплексах до их включения в композит (1), в композите (2) и в микрочастицах вне композита (3). Разложение этих спектров на гауссовы составляющие и анализ доли преобразованных комплексов из спектров РФЭС свидетельствует о том, что $\sim 20\%$ комплексов изменили свое химическое состояние. Изменение спектров кислорода, присутствующего в окисленных приповерхностных слоях металла и комплексов эрбия заставляет предположить, что контакт комплексов и поверхности приводит к окислению комплексов эрбия.

Для проверки этого предположения мы воспользовались независимо синтезированными восьмикоординированными комплексами эрбия, описанными в [13] (рис. 5, *a*). Измерение частотной зависимости мнимой части магнитной восприимчивости этих комплексов выявило наличие максимума при частоте ~ 3000 Hz в нулевом магнитном поле (рис. 5, *b*). Хотя частотная зави-

симось $\chi''(f)$ в восьмикординированном комплексе не совпадает с теми, которые обнаружены в композите, сам факт попадания магнитной релаксации таких комплексов в доступное частотное окно свидетельствует о том, что результатом контакта комплексов с металлической поверхностью может быть их окисление. Об этом же свидетельствует также и то, что в спектрах РФЭС

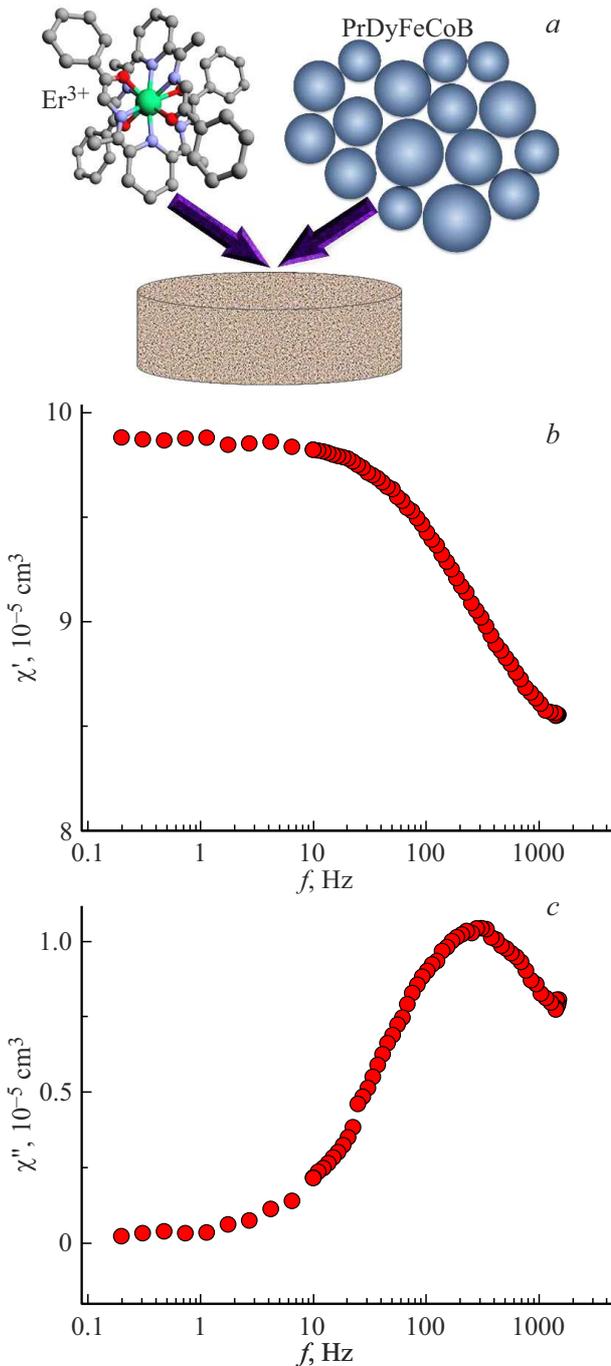


Рис. 3. *a* — схема прессования пластинки композита; *b, c* — зависимости действительной χ' и мнимой χ'' частей магнитной восприимчивости композитного образца от частоты при температуре 2 К в нулевом DC-поле без предварительного намагничивания.

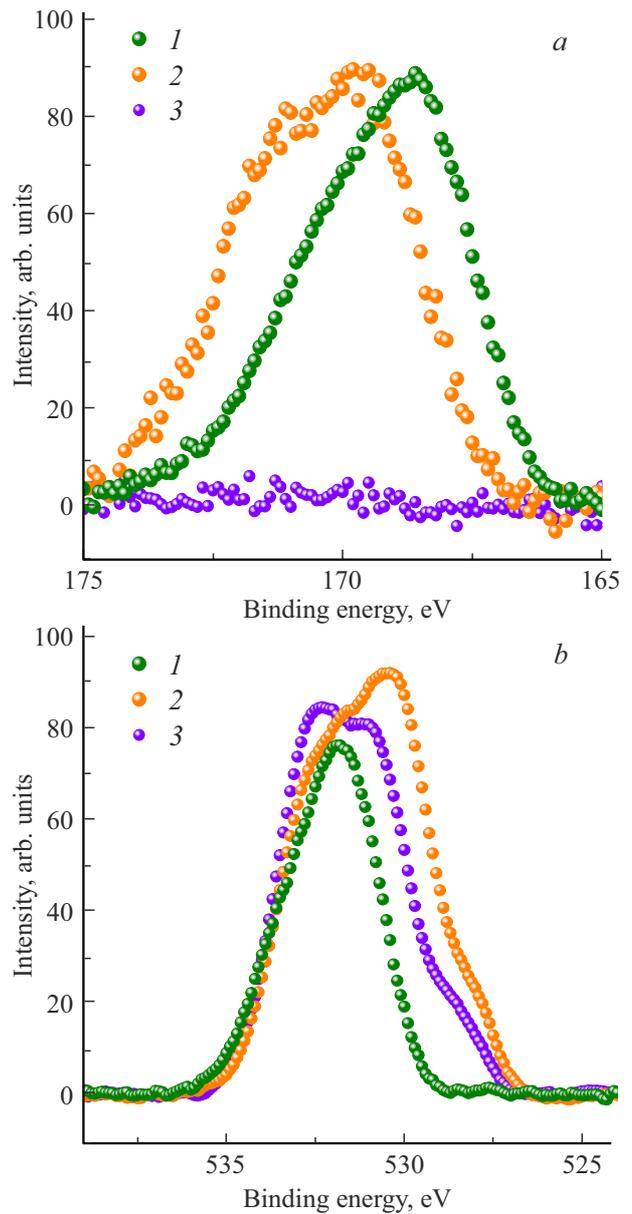


Рис. 4. Спектры РФЭС в областях: *a* — $\text{Er } 4d$, *b* — $\text{O } 1s$, в образце, содержащем только комплексы $[\text{Er}(\text{HL})(\text{L})] \cdot 4\text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), в композитном образце, содержащем комплексы и микрочастицы (2), в образце, содержащем только микрочастицы (3).

в результате прессования изменяются лишь сигналы Er^{3+} и O^{-2} .

4. Обсуждение

Площадь поверхности одной микрочастицы диаметром $d = 10^{-5} \text{ m}$ составляет $\sim 10^{-9} \text{ m}^2$. При объемной доле микрочастиц 85% в пластинке объемом $2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$ число таких частиц будет составлять $\sim 5 \cdot 10^7$. Общая площадь контакта с комплексами в предположении, что

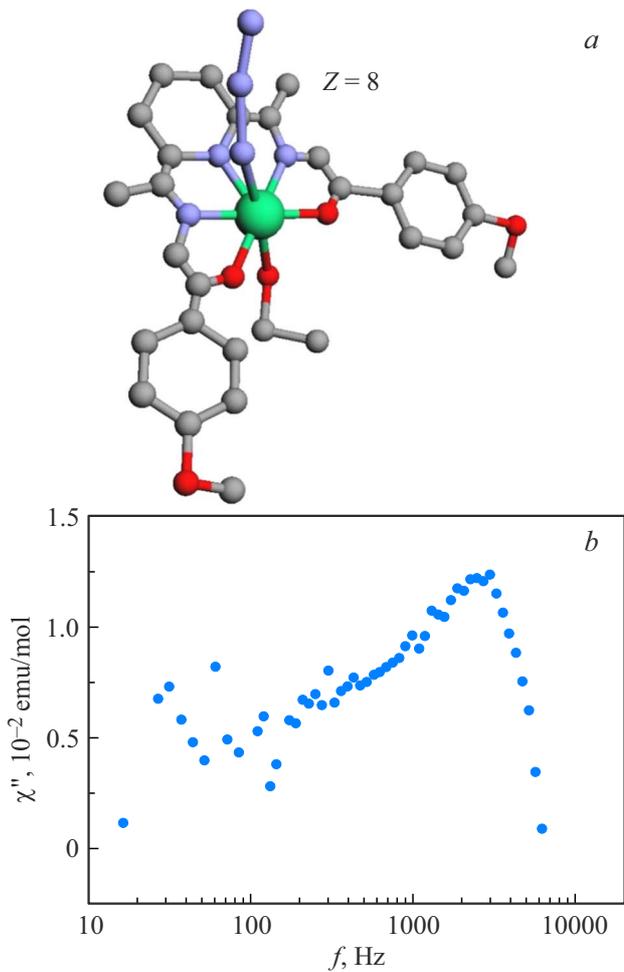


Рис. 5. *a* — атомная структура восьмикординированного комплекса $[\text{Er}(\text{DAPMBH})(\text{N}_3)\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; *b* — зависимость мнимой части χ'' магнитной восприимчивости от частоты для восьмикординированного комплекса эрбия при температуре 2 К в нулевом DC-поле.

вся поверхность каждой микрочастицы контактирует с порошком ММ, составит 0.02 m^2 . Принимая, что, согласно рентгеноструктурным данным, в исследуемом соединении эрбия расстояние между соседними комплексами $\sim 3 \text{ nm}$, одиночный слой таких комплексов, покрывающих полностью металлическую поверхность, будет иметь объем $\sim 3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3$. Полный объем, занимаемый комплексами, составляет 15% объема пластины, т. е. $3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$. Получается, что доля комплекса, находящегося в контакте с поверхностью металла составляет $\sim 1\%$. Это значение позволяет вовлечь гораздо больше комплексов эрбия в контакт с поверхностью, чем достижимые значения при измерениях свойств комплексов на плоской поверхности. Поэтому стратегия исследования комплексов в композите с микрочастицами значительно эффективнее, чем создание пленочных однослойных образцов. Кроме того, она значительно проще в техническом отношении. Однако полученная оценка ожидаемой доли модифицированных комплексов

не позволяет рассчитывать, что изменение в спектрах РФЭС будут достигать 20–30% величины после смешивания компонент в композите. Десятикратное различие между расчетной долей молекул, находящихся в контакте с металлом $\sim 1\%$, и экспериментально оцененной долей модифицированных молекул $\sim 20\%$ свидетельствует о том, что в процессе перемешивания и прессования композита контакт с металлом испытывало значительно больше молекул. Даже те комплексы, которые в уже спрессованном композите не находятся в контакте с металлом, испытывали такой контакт в процессе приготовления композита.

Частота релаксации τ^{-1} комплексов при низких температурах может быть представлена в виде суммы частот магнитной релаксации по четырем независимым каналам [14–19]:

$$\tau^{-1} = \tau_{\text{QTM}}(H)^{-1} + \tau_{\text{Direct}}(H; T)^{-1} + \tau_{\text{Raman}}(T)^{-1} + \tau_{\text{Orbach}}(T)^{-1}. \quad (1)$$

Здесь первые два слагаемые зависят от поля. Первое слагаемое τ_{QTM}^{-1} описывает квантовое туннелирование намагниченности и не зависит от температуры. Как было показано ранее, именно высокое значение частоты квантового туннелирования при 2 К приводит к тому, что частота магнитной релаксации очень высока и не попадает в доступное в наших экспериментах частотное окно. При повышении температуры имеет место рост остальных трех слагаемых, так что уже при 10 К квантовое туннелирование вносит незаметный вклад в общую скорость магнитной релаксации.

Второе слагаемое $\tau_{\text{Direct}}^{-1}$ описывает прямую магнитную релаксацию, вызванную флуктуациями электромагнитных полей кристаллической решетки. Слагаемое τ_{Raman}^{-1} соответствует не зависящему от магнитного поля рамановскому процессу релаксации, происходящему с участием возбужденных виртуальных состояний фононов при температурах ниже дебаевской температуры. Четвертое слагаемое $\tau_{\text{Orbach}}^{-1}$ описывает термоактивированную релаксацию Орбаха, которая является двухфононным процессом, в котором энергия передается от магнитного момента к кристаллической решетке через низколежащие уровни фононного спектра.

Преобладание туннельной релаксации при низких температурах делает невозможным управление магнитной релаксацией с помощью других каналов релаксации. Поскольку в наших экспериментах магнитное поле не прикладывалось, стандартное описание полевых зависимостей каждого из упомянутых каналов релаксации оказывается затруднительным. Очевидно, что лишь уменьшение первого слагаемого τ_{QTM}^{-1} в результате изменения атомарной структуры комплекса при окислении может объяснить значительное замедление скорости квантового туннелирования и суммарной частоты релаксации, которая им определяется.

В заключение отметим преимущества, которые дает композит на основе молекулярного магнетика и ферромагнитных наночастиц: 1) твердые прессованные образцы значительно удобнее для изготовления устройств, по сравнению с исходным микропорошком комплекса, создаваемого в итоге химического синтеза, и могут быть фрагментированы в нано- или субмикронные образцы, представляющие собой отдельные устройства с индивидуальной частотой магнитной релаксации, 2) приложение внешнего поля до 1 Т для подавления магнитной релаксации и поддержания когерентности кубитов становится необязательным, 3) частотное окно магнитной релаксации может быть задано уровнем намагниченности микрочастиц при учете вклада химического взаимодействия комплексов с поверхностью, 4) поверхность контакта металла с комплексами в композите значительно больше, чем в планарных пленочных образцах. Отметим также, что тренд на создание композитных материалов активно развивается в литературе. В недавних работах [7,8] комплексы ММ располагали на поверхности свинца, который при низких температурах становился сверхпроводящим, так что замороженный магнитный поток поддерживал в нем токи в отсутствие внешнего поля, обеспечивая поле рассеяния пластины. Это поле рассеяния уменьшало частоту квантового туннелирования и приводило к результатам, похожим на те, что описаны в настоящей работе.

5. Заключение

В настоящей работе предложен новый метод функционализации микропорошков молекулярных магнетиков. Он заключается в создании композита, в котором значительная часть комплексов ММ находится или находилась в процессе прессования композита в контакте с поверхностью металла. Даже в отсутствие внешнего магнитного поля и магнитного поля, создаваемого микрочастицами, комплексы в таких композитах оказываются модифицированными благодаря одному лишь контакту с поверхностью металла. В случае компонентов композита, выбранных в нашей работе, наблюдалось окисление комплексов эрбия в результате контакта с металлом и подавление квантового туннелирования намагниченности в комплексах. Это обеспечило снижение частоты магнитной релаксации и ее попадание в частотное окно, удобное для проведения экспериментов и необходимое для снижения уровня тепловой декогеренции кубитов. В общем случае можно ожидать, что контакт комплексов с металлом в зависимости от типа металла и типа комплексов может приводить к другим явлениям, связанным с гибридизацией молекулярных орбиталей, изменением уровня Ферми металла, с поляризацией комплексов и их ориентацией. Таким образом, приготовление прессованного композита с различными металлами является новым эффективным методом инженерии молекулярных магнетиков.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках тематической карты Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН 124013100858-3.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.R. Wasielewski, M.D.E. Forbes, N.L. Frank, K. Kowalski, G.D. Scholes, J. Yuen-Zhou, M.A. Baldo, D.E. Freedman, R.H. Goldsmith, T. Goodson, M.L. Kirk, J.K. McCusker, J.P. Ogilvie, D.A. Shultz, S. Stoll, K.B. Whaley. *Nature Rev. Chem.* **4**, 9, 490 (2020).
- [2] A. Gaita-Ariño, F. Luis, S. Hill, E. Coronado. *Nature Chem.* **11**, 4, 301 (2019).
- [3] K. Diller, A. Singha, M. Pivetta, C. Wäckerlin, R. Hellwig, A. Verdini, A. Cossaro, L. Floreano, E. Vélez-Fort, J. Dreiser, S. Rusponi, H. Brune. *RSC Adv.* **9**, 59, 34421 (2019).
- [4] N. Koch, N. Ueno, A.T.S. Wee. *The Molecule–Metal Interface*. Wiley-VCH (2013).
- [5] A. Lodi Rizzini, C. Krull, T. Balashov, J.J. Kavich, A. Mugarza, P.S. Miedema, P.K. Thakur, V. Sessi, S. Klyatskaya, M. Ruben, S. Stepanow, P. Gambardella. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 17, 1 (2011).
- [6] K.V. Raman. *Appl. Phys. Rev.* **1**, 3, (2014).
- [7] G. Serrano, L. Poggini, M. Briganti, A.L. Sorrentino, G. Cucinotta, L. Malavolti, B. Cortigiani, E. Otero, P. Sainctavit, S. Loth, F. Parenti, A.L. Barra, A. Vindigni, A. Cornia, F. Totti, M. Mannini, R. Sessoli. *Nature Mater.* **19**, 5, 546 (2020).
- [8] G. Serrano, L. Poggini, G. Cucinotta, A.L. Sorrentino, N. Giaconi, B. Cortigiani, D. Longo, E. Otero, P. Sainctavit, A. Caneschi, M. Mannini, R. Sessoli. *Nature Commun.* **13**, 1, 3838 (2022).
- [9] E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, E. Navarro-Moratalla, E. Burzurí, A. Camón, F. Luis. *Adv. Mater.* **23**, 43, 5021 (2011).
- [10] T.A. Bazhenova, I.A. Yakushev, K.A. Lyssenko, O.V. Maximova, V.S. Mironov, Y.V. Manakin, A.B. Kornev, A.N. Vasiliev, E.B. Yagubskii. *Magnetochemistry* **6**, 4, 60 (2020).
- [11] R. Morgunov, A. Talantsev, E. Kunitsyna, V. Piskorskii, O. Ospennikova, E. Kablov. *IEEE Trans. Magn.* **52**, 11, 2102012 (2016).
- [12] R.B. Morgunov, R.S. Allayarov, E.I. Kunitsyna, O.V. Koplak. *Appl. Phys. Lett.* **122**, 17, 174002 (2023).
- [13] T.A. Bazhenova, V.S. Mironov, I.A. Yakushev, R.D. Svetogorov, O.V. Maximova, Y.V. Manakin, A.B. Kornev, A.N. Vasiliev, E.B. Yagubskii. *Inorg. Chem.* **59**, 1, 563 (2020).
- [14] M. Brzozowska, G. Handzlik, M. Zychowicz, D. Pinkowicz. *Magnetochemistry* **7**, 9, 125 (2021).
- [15] A. Zabala-Lekuona, J.M. Seco, E. Colacio. *Coord. Chem. Rev.* **441**, 213984 (2021).
- [16] E. Lucaccini, L. Sorace, M. Perfetti, J.P. Costes, R. Sessoli. *Chem. Commun.* **50**, 14, 1648 (2014).
- [17] K.N. Shrivastava. *Phys. Status Solidi* **117**, 2, 437 (1983).
- [18] Y.-S. Ding, K.-X. Yu, D. Reta, F. Ortu, R.E.P. Winpenny, Y.-Z. Zheng, N.F. Chilton. *Nature Commun.* **9**, 1, 3134 (2018).
- [19] R. Mitsuhashi, K.S. Pedersen, T. Ueda, T. Suzuki, J. Bendix, M. Mikuriya. *Chem. Commun.* **54**, 64, 8869 (2018).

Редактор Т.Н. Василевская