

Информационный бюллетень

перспективные технологии

наноструктуры сверхпроводники фуллерены

http://perst.issp.ras.ru

Том 20, выпуск 17

В этом выпуске:

СВЕРХПРОВОДНИКИ

Спаривание тяжелых фермионов

Считается, что сверхпроводимость соединений с тяжелыми фермионами обусловлена взаимодействием электронов не с фононами, как в обычных сверхпроводниках, а со спиновыми флуктуациями. Согласно теории, при таком механизме спаривания сверхпроводящий параметр порядка имеет *d*-волновую симметрию, а сверхпроводящая щель Δ обращается в нуль на диагоналях зоны Бриллюэна. Экспериментальные исследования структуры Δ в *k*-пространстве затруднены, во-первых, низкими критическими температурами тяжелофермионых сверхпроводников T_c ~ 1 К (измерения нужно проводить при $T \ll T_c$) и, во-вторых, малой величиной Δ , которая тоже является следствием низких T_c. Недавно двум группам все-таки удалось определить $\Delta(k)$ в одном из типичных представителей этого класса сверхпроводников – CeCoIn₅ [1, 2]. Обе использовали сканирующую туннельную микроскопию/спектроскопию высокого разрешения, только одни изучали интерференцию боголюбовских квазичастиц при их рассеянии на локальных примесях [1], а другие - отклик электронов на такие же примеси в координатном пространстве [2]. Результаты совпали: нули (или, по крайней мере, глубокие минимумы) Δ оказались там, где им и положено быть при *d*-волновом спаривании (см. рис.).



Слева – поверхность Ферми в CeCoIn₅. Сверхпроводящая щель Δ минимальна на диагоналях зоны Бриллюэна. Справа – угловая зависимость Δ в CeCoIn₅ (красная линия) и Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ (синяя линия).

Интересно, что угловая зависимость Δ при этом почти такая же, как и в купратном ВТСП Ві-2212, несмотря на огромную разницу в T_c (2.3 К и 93 К). Это дает основание для спекуляций об одинаковом механизме сверхпроводимости.

Л.Опенов

- 1. M.P.Allan et al., Nature Phys. 9, 468 (2013).
- 2. B.B.Zhou et al., Nature Phys. 9, 474 (2013).

О сверхпроводимости железа под давлением

Сверхпроводимость железа при высоком давлении была открыта более десяти лет назад [1], но экспериментальных работ на эту тему до сих пор очень мало. В статье [2] (Швейцария, Франция, Аргентина, Великобритания) представлены результаты детальных иссле15 сентября 2013 г.

И далее ...

3

5

КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

2 Тройная точка в твердом теле

Фотонный кот Шредингера

ГРАФЕН

Эпитаксиальный рост графена на нитриде бора

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ

Новое наноструктурное покрытие для титановых имплантатов

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Фуллерены и графен: отношения из первых принципов

СНОВА К ОСНОВАМ

Орбитальный эффект Допплера

мультиферроики

Природа магнитоэлектрического эффекта в феррите висмута

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

6 Эмиссионные характеристики массива многослойных углеродных нанотрубок

МАГНИТЫ

7 Как магнитное поле влияет на "немагнитные" материалы дований структуры и электрических свойств качественных монокристаллов Fe при давлении P до 31 ГПа. Показано, что при P = 14 ГПа имеет место мартенситный переход из ОЦК в ГПУ фазу. Сверхпроводимость возникает при $P \approx 13$ ГПа, причем с ростом P критическая температура T_c сначала возрастает до 2.3 К при $P \approx 20$ ГПа, а затем падает до нуля при P = 31 ГПа (см. рис.).



Температура T_c сверхпроводящего перехода в железе как функция давления P. Кривые 1, 2 и 3 отвечают критериям определения T_c по уменьшению удельного сопротивления на 1%, 10% и 100% от своей величины в нормальном состоянии, соответственно.

Анализ температурных зависимостей удельного сопротивления при разных давлениях показал, что ферромагнитные флуктуации наиболее сильны, когда *T*_с максимальна. Из этого авторы [2] делают вывод, что механизм сверхпроводимости железа, скорее всего нефононный.

Л.Опенов

1. K.Shimizu et al., Nature 412, 316 (2001).

2. C.S. Yadav et al., Phys. Rev. B 88, 054110 (2013).

КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ

Тройная точка в твердом теле

В физике конденсированного состояния вещества большое внимание уделяется изучению различных термодинамических фаз, их свойств и переходов между ними. При заданных величинах внешних параметров (например, давления и температуры) устойчивой является та фаза, у которой меньше свободная энергия. При равенстве свободных энергий две фазы сосуществуют. На фазовой диаграмме этому отвечает соответствующая кривая. В точке, где пересекаются две такие кривые, сосуществуют сразу три фазы, поэтому эта точка называется тройной. Как правило, в тройной точке соседствуют различные агрегатные состояния вещества (например, лед, вода и водяной пар, рис. 1а). Но бывает и по-другому. Авторы работы [1] обнаружили тройную точку в твердом теле – диоксиде ванадия VO₂. В этой точке смыкаются две диэлектрические фазы с моноклинной структурой и одна металлическая фаза со структурой рутила (рис. 1b). По-видимому, именно наличие такой точки является причиной противоречивости экспериментальных данных о переходе металл-диэлектрик в VO₂. Полученные в [1] результаты представляют интерес как с практической (VO₂ предполагается использовать в сверхскоростных оптических и электрических переключателях), так и с фундаментальной (контроль фазовых переходов в других сильнокоррелированных системах, таких как манганиты, безмедные ВТСП на основе железа и пр.) точек зрения.



Рис. 1. Тройные точки на диаграммах фазовых состояний воды (а) и диоксида ванадия (b). R – металлическая фаза, М1 и М2 – диэлектрические фазы.

1. J.H.Park et al., Nature 500, 431 (2013).

Фотонный кот Шредингера

Шредингеровский кот (суперпозиция живого и мертвого кота) традиционно преподносится в учебниках как иллюстрация абсурдности применения квантовой механики к макроскопическим объектам. В этом мысленном эксперименте макроскопическая система (запертый в коробке кот) перепутана с микроскопической (атомное ядро, при распаде которого разбивается колба с ядом), в результате чего образуется суперпозиция состояний нераспавшееся ядро, живой кот) и распавшееся ядро, мертвый кот). В реальной жизни приготовить и тем более наблюдать такие состояния практически невозможно из-за их мгновенной декогерентизации при взаимодействии с окружением. Чем больше система, тем сильнее она подвержена влиянию внешней среды и тем быстрее теряет свои квантовые свойства. А где проходит та граница, что отделяет квантовое "микро" от классического "макро"? В работах [1] (Канада, Россия, Иран) и [2] (Швейцария) экспе-

ПерсТ, 2013, том 20, выпуск 17

риментально реализовано перепутывание одного фотона со световым лучом, содержащим до 10^8 фотонов. На первом этапе единичный фотон пропускали через делитель пучка и получали когерентную суперпозицию двух мод, *а* и *b* (см. рис.), то есть фактически перепутывали фотон с вакуумом.



Схема эксперимента по наблюдению перепутывания микроскопического и макроскопического состояний света.

Затем путем интерференции моды а с интенсивным лучом света "переносили" такую микрозапутанность на макрозапутанность фотона с лучом. Как и в случае шредингеровского кота, при этом возникала суперпозиция двух макроскопических световых состояний, которые можно было различить классически, без использования детекторов с микроскопическим разрешением. Из-за технических несовершенств эффективность распознавания этих состояний составила 68% [1] против теоретической 90%. Интригующим направлением дальнейших исследований представляется попытка переноса запутанности фотона с оптическим полем на его запутанность с массивными объектами (например, за счет резонансного отражения светового луча от последних или радиационного давления на них). А голубой мечтой остается, конечно, контролируемое перепутывание двух макроскопических систем друг с другом.

По материалам заметки "Micro meets macro", F.Sciarrino, Nature Phys. 9, 529 (2013). 1. A.I.Lvovsky et al., Nature Mater. 9, 541 (2013).

2. N.Bruno et al., Nature Mater. 9, 545 (2013).

ГРАФЕН

Эпитаксиальный рост графена на нитриде бора

Благодаря своей атомарно гладкой поверхности и отсутствию заряженных примесей нитрид бора (h-BN) с успехом используется в качестве материала подложки для графена. До сих пор гетероструктуры графен/h-BN изготавливали путем переноса графеновых пленок (полученных, например, путем механического отщепления от графита) на подложки из h-BN. Эта процедура, во-первых, достаточно сложна с технической точки зрения, а во-вторых, приводит к неоднородности структуры пленок и дефектности границ раздела. В работе [1] (Китай, Япония) предложена методика эпитаксиального роста графена на h-BN. Она основана на использовании удаленного источника плазмы для разрушения молекул метана (см. рис.) и, в отличие от химического осаждения паров, не требует присутствия

ПерсТ, 2013, том 20, выпуск 17

катализаторов. Эта методика позволяет получать монодоменные одно- и двухслойные графеновые пленки, поперечные размеры которых ограничены только размерами подложки h-BN. В принципе она применима для выращивания графена и на подложках из других материалов.



Схематическая иллюстрация механизма роста графена на h-BN.

1. W.Yang et al., Nature Mater. 12, 792 (2013).

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ

Новое наноструктурное покрытие для титановых имплантатов

Титановые имплантаты широко применяются в стоматологии, челюстно-лицевой хирургии, ортопедии и других областях медицины. Появляется все больше данных об успешном использовании внутрикостного имплантата при протезировании конечностей [1]. Материалы для имплантатов должны быть биосовместимыми, биоактивными, прочными, коррозионно- и износостойкими. В основном применяется сплав Ті64 (Ті - 6 вес%АІ - 4 вес%V), однако его недостаточное взаимодействие с клетками организма иногда приводит к неудачным имплантациям. Для повышения биоактивности используют различные методы модификации поверхности имплантатов. Исследователи из Ohio State Univ. (США) недавно предложили простой способ получения эффективного покрытия, состоящего из TiO2нанопроволочек (НП) [2]. В качестве исходного материала они использовали Ti64 с TiO₂ покрытием, нанесенным методом термического испарения порошка. Толщина покрытия ~ 100 мкм, фазовый состав – смесь рутила и анатаза с преобладанием рутила. С помощью обычного термического оксидирования на поверхности этого материала "вырастили" нанопроволочки TiO₂ (рис. 1). Ранее с участием авторов [2] был разработан способ получения 1D ТіО2-нанопроволок на Ті и Ті-сплавах путем термообработки в аргоне, содержащем 10-100 ррт кислорода [3]. В работе [2] образцы ТіО₂/Ті64 выдерживали 8 ч в атмосфере аргона при 700°С, а затем охлаждали на воздухе до комнатной температуры. На рис. 1А видно, что поверхность исходного материала покрыта частицами TiO₂ разного размера. Никаких НП нет; они возникают только после соответствующей термообработки (рис. 1В). Средний диаметр нанопроволок меньше 500 нм, длина 2-6 мкм

(рис. 1С). Присутствует также небольшое количество нанолент (рис. 1D). По данным рентгеновской дифракции фазовый состав НП – рутил TiO₂.



Рис. 1. SEM изображение поверхности Ti64 с TiO₂ покрытием до (А) и после (В) оксидирования. С – SEM изображение, показывающее, что НП состоят из полиэдров. D – изображение наноленты.

Степень адгезии и пролиферации клеток остеосаркомы* человека на образцах с НП оценивали с помощью SEM, флуоресцентной микроскопии и лазерной сканирующей цитометрии. Также регулярно проверяли активность щелочной фосфатазы (этот фермент является индикатором формирования кости). Для сравнения использовали образцы Ti64 и TiO₂/Ti64. Адгезия и пролиферация клеток на образце с наноструктурным TiO₂ покрытием оказались гораздо лучше, чем на двух других.

На рис. 2 вверху показаны флуоресцентные изображения ядер клеток, культивированных в течение 15 ч. Клетки образуют на поверхности всех образцов сплошной монослой. На SEM микроизображениях, полученных через 15 ч и 35 дней, видно, что со временем клетки приобретают полигональную форму, типичную для зрелых остеобластов. Для образцов с НП таких клеток существенно больше. Пролиферация клеток на поверхности НП происходит гораздо активнее – их число достигает ~ 90 000 клеток/см², тогда как на двух других образцах всего ~ 50 000 клеток/см² (рис. 2D).



Также наблюдается резкий рост активности щелочной фосфатазы (через 15 ч и 10 дней). Уровень активности для двух других образцов практически не меняется (рис. 2E).

Рис. 2. Флуоресцентные (вверху) и SEM изображения клеток, культивированных на поверхности Ti64 (A), TiO₂покрытии (B), НП (C).

D – адгезия/пролиферация клеток,

Е – активность щелочной фосфатазы

Авторы исследований [2] надеются, что предложенный ими простой способ модификации поверхности позволит создавать эффективные и надежные титановые имплантаты.

О. Алексеева

 М.А.Швецов и др., Травматология и ортопедия России 4, 126 (2012).
B.Dinan et al., Ceramics International 39, 5949

(2013).

3. *H.Lee et al., J. Nanomaterials* **2010**, 503186 (2010).

наноматериалы

Фуллерены и графен: отношения из первых принципов

Непростые взаимоотношения двух близких родственников: фуллеренов и графена – неподдельно заинтересовали американских исследователей. В рамках теории функционала плотности с учетом слабого ван-дер-ваальсового взаимодействия при помощи программного пакета VASP авторы работы [1] провели обширное фундаментальное исследование механизмов связывания классического фуллерена С₆₀ и однослойного графенового листа (SLG). Причем они рассмотрели как бездефектный слой атомов углерода, так и образец, содержащий одну/две вакансии, а также хорошо известный дефект Стоуна-Уэльса. В случае идеального графена после процедуры структурной релаксации стабильные комплексы C₆₀-SLG смогли сформироваться посредством физической адсорбции. Авторы выделили четыре наиболее энергетически выгодные конфигурации взаимодействия "бакибола" с поверхностью графена (см. рис.): углерод-углеродная связь, образованная соседними шестиугольниками, совпадает с соответствующей связью на графене (BRI); шестиугольник на поверхности фуллерена совпадает с шестиугольником на поверхности графена (С-RING); атом углерода на поверхности фуллерена расположен точно над атомом углерода графена (С-АТР); центр шестиугольника на поверхности фуллерена находится точно над углеродным атомом поверхности графенового листа (C-RING2). При этом энергетически наиболее выгодной оказалась конфигурация С-АТР (см. рис.).



Различные конфигурации фуллерена С₆₀ адсорбированного на поверхности идеального графена. Атомы фуллерена, расположенные ближе к графену, для наглядности выделены коричневым цветом.

При наличии же точечного дефекта (моновакансии) в графене молекулярного комплекса уже не получилось: между графеном и фуллереном происходит образование двух ковалентных связей, что подтверждает жесткую химическую сцепку объектов. Исследователи отмечают, что в случае бивакансий или наличия дефекта Стоуна-Уэльса фуллерен благополучно связывается с графеном посредством слабого межмолекулярного взаимодействия. Проанализировав полученные результаты, авторы рассчитывают, что искусственное создание дефектов в графене позволит синтезировать на основе комплексов фуллерен-графен новые функциональные наноматериалы с необходимыми физикохимическими свойствами.

М. Маслов

1. S.Laref et al., Chem. Phys. Lett. 582, 115 (2013).

СНОВА К ОСНОВАМ

Орбитальный эффект Допплера

Если источник звука приближается к вам, то частота доходящих до вас звуковых волн будет больше, чем в случае, когда он от вас удаляется (эффект Допплера). То же самое происходит с частотой света, испускаемого движущимися объектами (например, космическими). Допплеровский сдвиг частоты имеет место и при рассеянии (или отражении) света, что на практике используется в радарах и локаторах. С помощью эффекта Допплера можно зарегистрировать и вращение тела, но лишь в том случае, когда ось вращения не направлена строго на источник волн и детектор (при этом в каждый момент времени вращающийся объект будет казаться состоящим из двух частей: приближающейся и удаляющейся). Ограничение на направление оси вращения устранено в работе [1] шотландских физиков, использовавших "закрученный" свет с геликоидальной фазой (см. рис.).

Скрученный свет с геликоидальным волновым фронтом и эффект Допплера.

Фотоны, которые переносят такой свет, наряду со спиновым угловым моментом имеют еще и ор-



битальный, равный целому числу постоянных Планка. Допплеровский сдвиг частоты при этом пропорционален произведению угловой скорости и орбитального момента. Из числа возможных приложений орбитального эффекта Допплера особый интерес представляет регистрация вращения планет и звезд.

1. M.P.J.Lavery et al., Science 341, 537 (2013).

мультиферроики

Природа магнитоэлектрического эффекта в феррите висмута

Феррит висмута с формулой BiFeO₃ – самый изученный мультиферроик, ему посвящена едва ли не треть работ по магнитоэлектрической тематике. Тем не менее, он не перестает удивлять исследователей все новыми сюрпризами. На этот раз поставлено под сомнение уже, казалось бы, устоявшееся представление о природе магнитоэлектрического эффекта в феррите висмута [1]: направление электрической поляризации магнитного происхождения оказалось противоположным предсказанному ранее.



Рис. 1. Механизм магнитоэлектрического взаимодействия: a – косвенный обмен и взаимное смещение ионов (желтыми стрелками показаны спины ионов железа, зеленой – смещение иона лиганда); b – температурные зависимости смещений от центросимметричных позиций для ионов висмута (Bi shift, sc (Å)) и магнитных ионов железа (Fe shift, tc (Å)).

В системах, в которых магнитоэлектрическое взаимодействие определяется магнитными ионами, участвующими в косвенном обменном взаимодействии (в данном случае ионы железа взаимодействуют через ион кислорода, рис. 1а), реализуется, как правило, один из двух механизмов: релятивистский, связанный с антисимметричным обменом Дзялошинского-Мории, и нерелятивистский, восходящий к обычному обмену Гейзенберга (см. ПерсТ [3]).

Первый тип обмена создавал бы дополнительную магнитоэлектрическую поляризацию, сонаправленную с основной электрической поляризацией сегнетоэлектрического происхождения. Нерелятивистский механизм, по утверждению авторов [1] приводил бы к противоположному результату. Пытаясь выяснить, какой же из сценариев реализуется на самом деле, авторы [1] провели с помощью нейтронографических методов скрупулезные измерения смещений ионов от центросимметричных позиций в зависимости от температуры (изменения составляли сотые доли ангстрема). Оказалось, что ниже температуры антиферромагнитного упорядочения (T_N=650K) зависимость смещения для магнитных ионов железа претерпевала излом и отклонялась от высокотемпературного тренда в сторону более низких величин (рис. 1b). Это указывает на то, что магнитоэлектрическая поляризация направлена против сегнетоэлектрической, т.е. на нерелятивистскую природу магнитоэлектрической поляризации.

Здесь стоит оговориться, что один механизм не исключает другого: релятивистский механизм может существовать на фоне более сильного нерелятивисткого. В частности, существование спиновой циклоиды в феррите висмута и связанная с ней флексомагнитоэлектрическая поляризация обусловлены исключительно релятивистским механизмом [4].

А. Пятаков

1. S.Lee et al., Phys. Rev. B 88, 060103(R) (2013).

2. S.Petit, Physics 6, 93 (2013).

3. <u>ПерсТ 15, вып. 18, с. 4 (2008)</u>.

4. A.K.Zvezdin, A.P.Pyatakov, Europhys. Lett. 99, 57003 (2012).

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

Эмиссионные характеристики массива многослойных углеродных нанотрубок

Холодные полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок (УНТ) давно привлекают внимание разработчиков в области вакуумной электроники, что связано с их миниатюрными размерами и возможностью многократного снижения напряжения питания. В настоящее время многие компании находятся на стадии опытно-конструкторских разработок, направленных на создание коммерческих конкурентоспособных образцов вакуумных приборов с катодами на основе УНТ. Целью таких разработок является установление наиболее благоприятной конфигурации массива УНТ и оптимизация параметров катода. В недавней работе, выполненной группой исследователей из Univ. of Delhi (Индия) [1], основное внимание уделено эффекту экранирования электрического поля соседними нанотрубками, который ограничивает плотность нанотрубок в массиве, а, следовательно, и плотность тока эмиссии.

Для исследования эмиссионных особенностей массивов было изготовлено 4 типа эмиттеров различного размера и структуры, размещенных на поверхностях тщательно очищенных подложек Si (100), предварительно покрытых пленкой железа толщиной 4 нм. Эту пленку, протравленную в соответствии со структурой эмиттеров, использовали в качестве катализатора роста нанотрубок. Подложка представляла круг диаметром 5 мм, что соответствует площади 0.1963 см². Два массива УНТ имели квадратную форму с размерами 10х10 мкм (А) и 40х40 мкм (В). Два других массива имели форму колец с внешним диаметром 10 (С) и 15 мкм (D) и внутренним диаметром 4 и 5 мкм, соответственно. Расстояние между соседними массивами на подложке составляло 20 мкм. УНТ были выращены на участках подложки, содержащих пленку катализатора, с использованием метода химического осаждения паров (CVD). Выбранная структура образцов характеризуется существенным различием во вкладах нанотрубок, размещенных по краям массива, в общую площадь эмиттера, что позволяет установить роль этих нанотрубок в эмиссионном поведении каждого из массивов. Эмиссионные вольтамперные характеристики полученных эмиттеров хорошо соответствуют известному соотношению

Фаулера-Нордгейма. Обработка этих зависимостей на основании этого соотношения позволила опре-

делить параметры, характеризующие эмиссионные свойства исследованных образцов (см. таблицу).

Образец	<i>S</i> , mm ²	N	<i>L</i> , мм	<i>l,</i> мкм ⁻¹	β	А, м ²	J_{\max}	$E_{\rm t}$
А	2.18	21805	872	0.0444	1988	4.04×10^{-11}	11.01	2.9
В	8.7	5451	872	0.0444	3086	2.54×10^{-13}	8.66	3.3
C	1.83	21805	1221	0.0622	4852	1.62×10^{-13}	12.23	2.5
D	3.2	16020	1362	0.0853	4560	2.54×10^{-13}	14.53	2.3

S – Площадь образца, заполненная нанотрубками; N – полное число массивов в образце; L – полная длина пограничной области в расчете на единицу площади; β – коэффициент усиления электрического поля; A – эффективная площадь эмиссии; J_{max} – максимальная плотность тока при напряженности поля 5 В/мкм; E_t – пороговая величина напряженности электрического поля, обеспечивающая плотность тока эмиссии на уровне 1 мA/см²

Как видно, лучшими параметрами, определяющими эмиссионные свойства, характеризуется образец D, для которого вклад пограничной области является максимальным. Такой эффект обусловлен явлением электростатического экранирования электрического поля соседними нанотрубками, в силу которого коэффициент усиления электрического поля для нанотрубок, расположенных по краям массива, превышает соответствующую величину для нанотрубок, находящихся в центральной части массива. Поскольку ток эмиссии экспоненциальным образом зависит от коэффициента усиления, определяющий вклад в эмиссию вносят пограничные нанотрубки, в то время как вклад нанотрубок, находящихся в центральной области массива, практически ничтожен. Этот вывод имеет большое значение и должен учитываться при конструировании холодных полевых эмиттеров на основе УНТ.

А. Елецкий

1. M.Shahi et al., J. Appl. Phys. 113, 204304 (2013).

МАГНИТЫ

Как магнитное поле влияет на "немагнитные" материалы

За последние 20 лет вышло более 200 статей о влиянии магнитного поля с индукцией 0.1-30 Тл с длительностью экспозиции в диапазоне 10⁻⁶ -10⁶ с на различные свойства целого ряда "немагнитных" материалов: полимеров, диэлектриков, полупроводников, металлов (см. обзоры [1-4]). В отдельных случаях механизмы влияния поля на некоторые свойства представляются авторам более или менее ясными. Например, известно, что магнитное поле в ионных кристаллах влияет на спин-зависимые реакции между парамагнитными дефектами [1-5]. В тоже время, в литературе имеется множество примеров, в которых внешние феноменологические последствия помещения образцов в магнитное поле оказываются весьма сходными с теми, которые описаны в [1-4]. Однако при этом необходимые условия возникновения спин-зависимых реакций часто не выполняются. Например, магнитное поле влияет на свойства металлов (микротвердость алюминия, бронзы, висмута и др., в которых короткие времена спиновой релаксации полностью исклю-ПерсТ, 2013, том 20, выпуск 17

чают влияние магнитного поля на спин-зависимые реакции), на свойства полимеров (не содержащих частиц со спинами). Другой пример - часто обсуждаемое в литературе влияние магнитного поля на "состаренные" кристаллы, в которых не протекают никакие процессы и реакции и магнитному полю попросту не на что влиять. Трудно представить, чтобы спин-зависимые реакции, столь "капризные" и нуждающиеся в выполнении целого набора экспериментальных условий и приводящие в химии обычно к эффектам на уровне нескольких процентов [5], могли бы реализовываться без создания специальных условий во всех типах материалов, где о них вспоминают как об основном механизме, объясняющем магнитные эффекты. Несмотря на это обстоятельство, многие авторы *а priori* присваивают наблюдаемым им эффектам "спин-зависимое" происхождение, зачастую затрудняясь назвать тип частиц, обладающих спином. Все это заставляет искать более универсальные (чем спин-зависимые реакции) причины влияния термодинамически слабого магнитного поля на состояние и свойства твердых тел. Проведенный обобщающий анализ экспериментальных данных разных авторов о влиянии магнитного поля на физические свойства широкого спектра материалов, независимо от типа функции отклика (т.е. той физической характеристики материала, которая была исследована в работах) позволил выделить фазу постепенного изменения физических свойств в магнитном поле и фазу последующей релаксации этого свойства после отключения поля (рис. 1). Длительности этих фаз (t₁ и t₂, соответственно) являются универсальными количественными характеристиками очень многих магнитных эффектов. Еще одна инвариантная величина, которую можно анализировать независимо от методов измерений и типа физических свойств, подверженных влиянию магнитного поля, это относительное изменение величины этого свойства в насыщении ΔІ/І (рис. 1). Под І здесь подразумеваются все доступные из литературы величины, об изменении которых под действием магнитного поля сообщали разные авторы (микротвердость, пробеги дислокаций, интенсивность спектров люминесценции и фотоэлектронных спектров, стартовые напряжения дислокаций, электрическая проводимость, предел текучести, амплитуда внутреннего трения и т.д.).



Рис. 1. Схематическая зависимость постепенного изменения физических свойств кристалла в магнитном поле (с постоянной времени t_1) и релаксации после отключения магнитного поля (с постоянной времени t_2). Относительное изменение физической величины $\Delta I/I$ показано вертикальной стрелкой.

Возможно, среди проанализированных работ имеется некоторая доля спекулятивных, некачественно выполненных исследований, которые иногда трудно отделить из-за вполне наукообразной формы их подачи. Но поскольку статистика собранного материала весьма обширна, есть надежда, что обработка данных по всем материалам и всем авторам, позволит выявить корреляции величин и общие закономерности влияния магнитного поля на физические свойства разнообразных материалов. На рис. 2 представлена зависимость времени t₁ от величины магнитного поля. Очевидно, что независимо от типа материала и метода его исследования величина t₁ подчиняется определенной закономерности - она уменьшается с ростом магнитного поля Н, т.е. магнитоиндуцированные процессы ускоряются при увеличении поля.



Рис. 2. Зависимости времени t₁ от величины магнитного поля H для ряда материалов. Сплошной линией показана аппроксимация, описанная в тексте.

Этого и следовало бы ожидать для одного типа материалов, но очевидная закономерность на рис. 2, позволяющая обсуждать универсальную зависимость $t_1(H)$ для самых разнообразных материалов, заставляет предполагать единство физических механизмов влияния магнитного поля на их свойства. Естественно было бы предположить, что в магнитном поле возникают пондеромоторные силы, действующие на кристаллическую решетку, а создаваемые механические напряжения меняют остальные свойства материалов. В этом случае разброс на зависимости t₁(H) мог бы объясняться различием магнитной восприимчивости χ_m исследованных твердых тел. Попытки построить зависимость $t_1(\chi_m H^2/2)$, где $\chi_m H^2/2$ – магнитная энергия единицы объема, не устраняют разброс. Это свидетельствует о том, что макроскопическая намагниченность исследованных материалов не имеет значения для наблюдаемых эффектов, а главный вклад в них, повидимому, дают дефекты структуры. На рис. 2 сплошной линией изображена аппроксимация зависимости t₁(H) в двойных логарифмических координатах линейной функцией $y = A + B \cdot x$, где $y = \lg t_1$, x = lgH. Результаты аппроксимации приводят к функции $t_1 = t_0/H^B$ с параметрами $t_0 = 2$ мин, B = -3.9 ± 0.3 Тл. Таким образом, универсальная функция имеет вид: $t_1 = t_0/H^4$. Четные степени, включая четвертый порядок, часто возникают в спиновой химии, где процессами управляет Δg – механизм смешивания спиновых состояний в магнитном поле [5].

Время t₂ не зависит от магнитного поля. Из термодинамики известно, что для обратимых процессов выполняется равенство t₁ = t₂. Следовательно, если магнитное поле возбуждает твердые тела, передавая им энергию, нужно ожидать, что времена t₁ и t₂ должны быть связаны друг с другом линейной зависимостью. Релаксация возбужденного состояния должна происходить с той же постоянной времени, что и переход в возбужденное состояние в магнитном поле. Это относится к самым разнообразным процессам: намагничивание и размагничивание, перепад химического потенциала с его дальнейшим восстановлением и др. Анализ показал, что никакой связи между t₁ и t₂ нет, т.е. процесс с постоянной времени t₂ (рис. 1), который часто называют релаксацией, на самом деле ею не является. Этот процесс представляет собой дальнейшие преобразования дефектной подсистемы твердых тел, следующие за процессом с постоянной времени t₁. Попытки получить зависимость t₂(H) также не привели к успеху – такая зависимость не существует потому, что последующие процессы, запущенные однажды магнитным полем, в дальнейшем уже нечувствительны к его наличию и величине.

Зависимость относительного изменения физических свойств в насыщении по времени $\Delta I/I$ представлена на рис. 3. Обнаруживается, что наблюдаемые эффекты разбиваются на три группы **1**, **2** и **3** (рис. 3а), если построить величину $\Delta I/I$ как функцию магнитной энергии единицы объема кристаллической решетки $\chi_m H^2/2$. Группа **1** отличается от двух других тем, что величина $\Delta I/I$ практически не зависит от магнитной энергии. Кроме того, в группу 1 преимущественно входят полупроводники и металлы, в то время как группы 2 и 3, проявляющие сильную чувствительность к величине $\chi_m H^2/2$, содержат в основном ионные кристаллы и другие диэлектрики (рис. 3а). По этому признаку группы 2 и 3 могут быть объединены в одну, которая характеризуется тем, что материалы, входящие в нее, являются диэлектриками, в которых величина магнитных эффектов сильно зависит от магнитной энергии $\chi_m H^2/2$ или (как было показано выше) от магнитного поля. На рис. 3а сплошными линиями показана аппроксимация трех типов 1, 2 и 3 зависимостей $\Delta I/I$ от ($\chi_m H^2/2$ прямыми линиями: $y = A + B \cdot x$, $y = \Delta I/I$, $x = (\chi_m H^2)/2$.

Для всех трех групп материалов магнитный эффект линейно зависит от магнитной энергии $(\chi_m H^2)/2$. Величина эффекта в случае малых величин магнитной энергии $(\chi_m H^2)/2$ (слабых полей) почти совпадает (почти одинаковые коэффициенты А) и близка к 5 % для всех типов зависимостей 1, 2 и 3. В больших полях коэффициент В создает значительную разницу между группами 1, 2 и 3.



Рис. 3. Зависимости относительной величины изменения свойств твердых тел $\Delta I/I$ от магнитной энергии на единицу объема $\chi_m H^2/2$ (а) и времени t_1 (b) для ряда материалов. Сплошными линиями показана аппроксимация, описанная в тексте.

Отметим, что большинство эффектов в спиновой химии [5] достигает насыщения уже в сравнительно невысоких магнитных полях ~ 0.1 Тл и в масштабе полей, представленном на рис. За, уже не проявляют зависимости от магнитного поля. Поэтому обнаруженное разделение материалов на группы может свидетельствовать о том, что в полупроводниках наблюдаемые магнитные эффекты действительно обу-ПерсТ, 2013, том 20, выпуск 17 словлены спин-зависимыми реакциями между дефектами структуры, в то время как в диэлектриках в сильных магнитных полях могут включаться какието иные, не обсужденные ранее механизмы действия магнитного поля на их физические свойства.

Из общих соображений ясно, что величина магнитного эффекта ΔI/I должна быть связана со временем t₁, поскольку именно оно отражает длительность ожидания событий, происходящих в магнитном поле, и характеризует кинетику накопления изменений в кристалле, индуцируемых магнитным полем. На рис. Зb показана зависимость $\Delta I/I(t_1)$, которая также разбивается на группы а и b. Группа а содержит преимущественно полупроводники и металлы, а группа b – диэлектрики. Этот факт подчеркивает, что в полупроводниках и диэлектриках механизмы влияния магнитного поля на физические свойства могут сильно различаться. На рис. 3b сплошными линиями показана аппроксимация зависимостей $\Delta I/I(t_1)$ обоих типов (**a** и **b**) прямыми линиями: $y = A + B \cdot x$, $y = \Delta I/I$, $x = t_1$ с параметрами:

для прямой **a**: $A = 5.3 \pm 3.7$, $B = 0.4 \pm 0.2$,

для прямой **b**: A = 6.4 ± 3.5, B = 15.9 ± 1.6.

В группу **b** попали материалы, в которых магнитный эффект линейно зависит от времени t_1 . В группу **a** попали материалы, в которых магнитный эффект не зависит от времени t_1 , что выражается малой величиной коэффициента В. Величина магнитного эффекта $\Delta I/I$ в случае малых времен t_1 почти совпадает (одинаковые коэффициенты A) и близка к 5 % для обоих типов зависимостей **a** и **b**.

Проведенный анализ был бы невозможен 10-20 лет назад в силу незначительной экспериментальной статистики, описанной в литературе на тот момент (а также из-за отсутствия возможности быстрого доступа к этой литературе). Значительное увеличение количества работ о влиянии магнитного поля на физические свойства твердых тел в последние годы позволило обнаружить ряд общих закономерностей.

1. Магнитное поле вызывает необратимый переход в новое состояние, за которым следуют вторичные процессы, которые иногда приводят к кажущемуся восстановлению кристалла и воспринимаются как "релаксация" после возбуждения магнитным полем. В действительности они являются следствием первичных процессов, инициированных магнитным полем и сами по себе не чувствительны к его наличию и величине.

2. В среднем для большого круга материалов (диэлектриков, металлов и полупроводников) постоянная времени перехода в новое состояние уменьшается с ростом магнитного поля H по закону $t_1 = t_0/H^4$.

3. Относительное изменение физических свойств твердых тел под действием магнитного поля $\Delta I/I$ в слабых полях (~ 0.1-1 Тл) одинаково для широкого круга материалов и составляет ~ 5%. В сильных по-

лях (3-30 Тл) наблюдается разделение твердых тел на две большие группы, в одной из которых находятся металлы и полупроводники и наблюдается независимость ∆I/I от энергии магнитного поля в веществе, а в другой – преимущественно находятся диэлектрики, для которых ∆I/I сильно зависит от энергии магнитного поля на единицу объема вещества.

О.Коплак

1. V.I.Alshits et al., In: Dislocations in solids / Ed. J.P. Hirth. Elsevier, Amsterdam (2008). V. 14. Ch. 86. P. 333.

2. В.И.Альшиц и др., Кристаллография **48**, 826 (2003).

3. Ю.И.Головин, ФТТ **46**, 769 (2004).

4. Р.Б.Моргунов, УФН 174, 131 (2004).

5. A.L.Buchachenko, J. Phys. Chem. B 117, 2231 (2013).

Экспресс-бюллетень ПерсТ издается совместной информационной группой ИФТТ РАН и НИЦ «Курчатовский институт»

Главный редактор: И.Чугуева, e-mail: <u>irina@issp.ras.ru</u> Научные редакторы К.Кугель, Ю.Метлин В подготовке выпуска принимали участие О.Алексеева, А.Елецкий, О.Коплак, М.Маслов, Л.Опенов, А.Пятаков Выпускающий редактор: И.Фурлетова Адрес редакции: 119296 Москва, Ленинский проспект, 64^a