

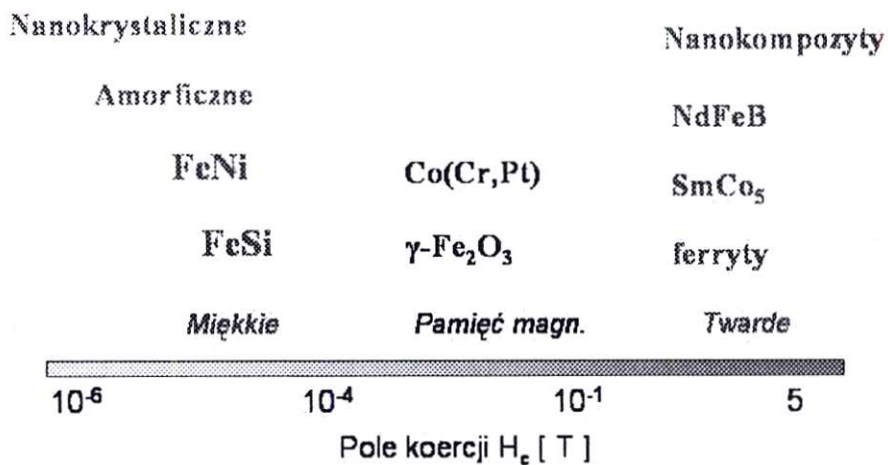
R10

Maria BAŁANDA*Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego PAN, Kraków, ul. Radzikowskiego 152*

Nanomateriały molekularne, ich własności elektryczne i magnetyczne

1. Nanomateriały – nowe własności i nowe zjawiska

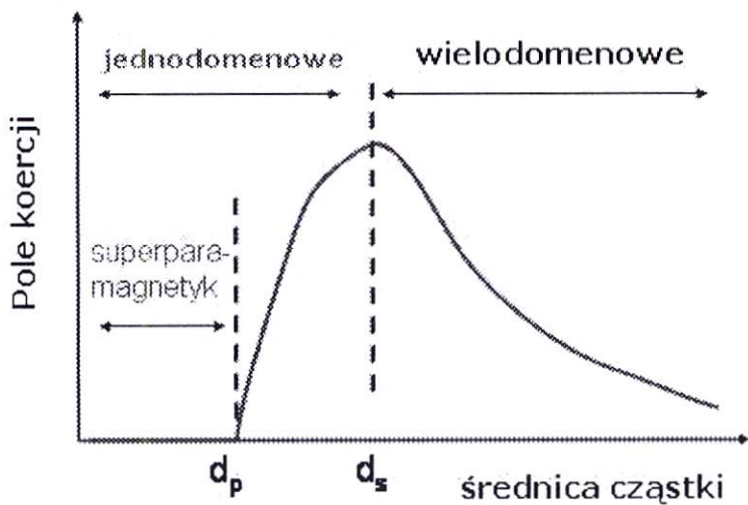
W ostatnich latach jesteśmy świadkami gwałtownego rozwoju badań materiałów nanostrukturalnych oraz postępu technologicznego wykorzystującego ich niezwykle własności. Nanomateriały, krystaliczne lub kompozytowe, mają wymiary ziaren poniżej 100 nm i duża część atomów znajduje się na powierzchniach i granicach międzyziarnowych. Materiały te reprezentują specyficzny stan materii skondensowanej, ponieważ zmniejszona na powierzchniach liczba najbliższych sąsiadów oraz zredukowana gęstość prowadzi do nowego typu struktury i innych własności niż w materiale krystalicznym o tym samym składzie. Obserwuje się wyższy opór elektryczny, wyższe ciepło właściwe, zmianę przewodnictwa cieplnego. W magnetykach redukcja rozmiarów cząstek lub warstw materiału prowadzi do nowych stanów, różniących się wartością momentu magnetycznego, uporządkowaniem i anizotropią. Przykładem może być najstarszy znany metal ferromagnetyczny, żelazo, które, jeśli ma postać proszku o rozmiarze ziaren ok. 10 nm, w sposób niezwykle zmienia własności takie jak pole koercji, termoremanencję, opór i zależność temperaturową oporu. Zmienione własności są wynikiem innych odległości międzyatomowych oraz wiązań atomów na powierzchni ziaren. Ważnym parametrem charakteryzującym materiał nanokrystaliczny jest iloraz liczby atomów na powierzchni ziarna N_s i całkowitej liczby atomów w ziarnie N_v . Rys. 1 przedstawia podział materiałów magnetycznych na tzw. miękkie, twarde i elementy pamięci magnetycznej, według wielkości pola koercji H_c . Najlepsze parametry dla wszystkich grup posiadają układy, w których krystaliczne ziarenka fazy magnetycznej znajdują się w odpowiedniej matrycy amorficznej.



Rys. 1. Podział materiałów magnetycznych ze względu na pole koercji; najlepsze parametry posiadają układy nanokrystaliczne, zarówno wśród magnetyków miękkich (np. FeSiBNbCu), twardych (np. nanokompozyt NdFeB)), jak i wśród elementów zapisu informacji (np. CoCrPtB)

Zwiększanie gęstości zapisu informacji na taśmach magnetycznych i twardych dyskach wymaga redukowania wymiarów elementów pamięci (cząstek). Istnieje jednak granica wymiarów, poniżej której nie można zejść z zapisem informacji — jest to granica superparamagnetyzmu. Dla cząstki magnetycznej z anizotropią jednoosiową moment magnetyczny może być skierowany w górę lub w dół. Przy reorientacji moment musi pokonać barierę energetyczną U równą iloczynowi gęstości energii anizotropii K oraz objętości cząstki V , $U = KV$. Jeśli cząstka magnetyczna jest odpowiednio mała, magnetyzacja będzie fluktuować, a więc będzie niestabilna.

Rys. 2 ilustruje zależność pola koercji H_c zespołu cząstek od średnicy cząstki d . Cząstki o średnicy mniejszej od wartości krytycznej $d_s \approx 2J^{1/2}/M_s$ (J – całka wymiany, M_s – moment magnetyczny na jednostkę objętości) są jedno-domenowe, ponieważ tworzenie domen staje się niekorzystne energetycznie. Typowa wartość d_s to 10 – 100 nm. Gdy $d \leq d_p$, momenty zaczynają fluktuować pod wpływem temperatury i układ zachowuje się jak paramagnetyk (superparamagnetyk) z gigantycznym spinem i zerową koercją.

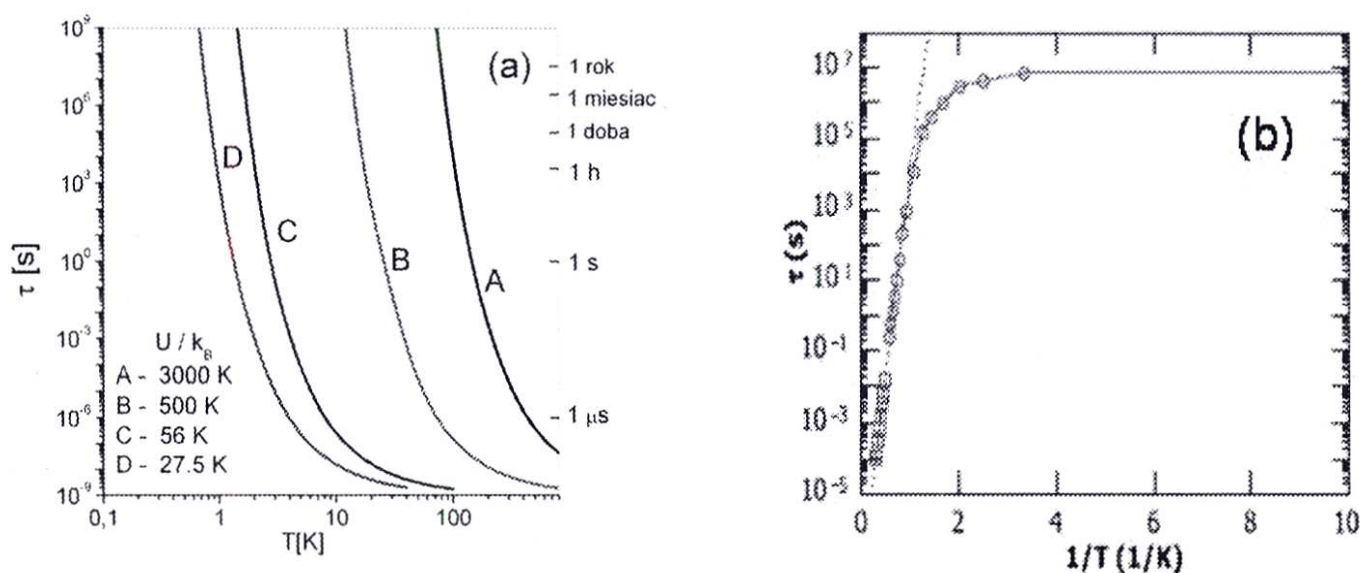


Rys. 2. Schematyczna zależność pola koercji od średnicy cząstki

Zmiana kierunku momentu w obszarze superparamagnetycznym jest aktywowana termicznie, a czas korelacji τ fluktuacji dany jest

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{k_B T}\right). \quad (1)$$

Wartość stałej τ_0 mieści się w granicach $10^{-9} - 10^{-11}$ s. Gdy temperatura T przewyższa U/k_B moment magnetyczny fluktuuje swobodnie, natomiast gdy T jest o wiele mniejsze niż U/k_B – fluktuacja zostaje „zablokowana”. Blokowanie następuje stosunkowo gwałtownie przy ochładzaniu, a wynik pomiaru temperatury blokowania T_b zależy od skali czasowej eksperymentu. Rys. 3 przedstawia zależność temperaturową czasu korelacji τ wyliczoną wg wzoru (1) dla cząstek o różnych wielkościach bariery energetycznej U . Krzywe (A) i (B) dotyczą przypadku, gdy $U/k_B = 3000$ K i 500 K. Krzywe (C) i (D) ilustrują przebieg $\tau(T)$ wyliczony dla dwóch molekularnych „nanomagnesów” (§ 3), cząsteczki Mn12 ($U = 56$ K) i Fe8 ($U = 27.5$ K).



Rys. 3 (a) Zależność temperaturową czasu korelacji fluktuacji momentu magnetycznego wg wzoru (1) dla różnych wielkości bariery energetycznej: A-3000 K, B-500 K, C-56 K (cząsteczka Mn12), D-27.5 K (cząsteczka Fe8), patrz § 3; (b) Czas τ obserwowany dla nanomagnesów molekularnych (wg [7] [9]): odstępstwo od prostej (linia przerywana) jest efektem tunelowania kwantowego (§ 3)

Możliwość wytwarzania nanometrowych warstw magnetycznych czy półprzewodnikowych leży u podstaw spintroniki, młodej dziedziny z pogranicza magnetyzmu i elektroniki, która uwzględnia rolę spinu elektronu we własnościach transportowych nanostruktur. Zależne od spinu przewodnictwo metalu ferromagnetycznego związane jest z rozszczepieniem elektronowych pasm energetycznych. Uwzględnienie spinowego stopnia swobody zaowocowało odkryciem zjawiska gigantycznego magnetooporu (GMR) naprzemiennych warstw ferro-, antyferro- i paramagnetycznych oraz efektu tunelowania przez

warstwę izolatora między metalami ferromagnetycznymi. Szczególnie ważne dla rozwoju spintroniki są półprzewodniki ferromagnetyczne, łączące elektronowe własności półprzewodników z ferromagnetyzmem. Elektronika spinowa stwarza nowe perspektywy rozwoju informatyki (tzw. informatyka kwantowa), jednak otrzymywanie złożonych nanostruktur, takich jak np. cienkie warstwy, wielowarstwy, nanodruty, nanozłącza, nanokompozyty, o żądanych parametrach oraz dalsza miniaturyzacja obwodów elektronicznych pozostaje trudnym wyzwaniem. Obecny stan wiedzy w dziedzinie nanocząstek, materiałów magnetycznych, magnetycznych nanostruktur oraz spintroniki przedstawiony jest m.in. w artykułach [1–5].

2. Magnetyczne materiały molekularne

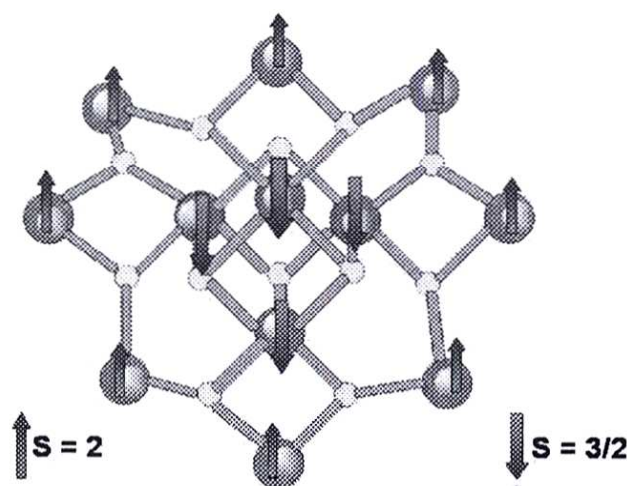
Alternatywnym podejściem dążącym do otrzymania nanomateriałów magnetycznych i wielofunkcyjnych, są metody bazujące na technikach chemii molekularnej. W substancjach molekularnych cząsteczki zachowują swoje indywidualne cechy, co stwarza możliwość projektowania na ich bazie materiałów o zadanych własnościach. Magnetyki molekularne są związkami organicznymi lub metaloorganicznymi; grupy organiczne pośredniczą w oddziaływaniu momentów jonów metali przejściowych lub same mogą być źródłem momentów magnetycznych.

W początkowym okresie badania koncentrowały się na poszukiwaniu magnetyków z trójwymiarowym uporządkowaniem dalekiego zasięgu. Otrzymano szereg substancji organicznych wykazujących spontaniczny moment magnetyczny, jednak temperatury Curie tych układów są niskie. Obok pochodnych tlenku azotu ($T_C \approx 1.5$ K) oraz pochodnej fullereny TDAE- C_{60} ($T_C = 16$ K), słaboferromagnetyczny moment (niekolinearny antyferromagnetyzm) poniżej 35 K wykazuje faza β rodnika siarkowego $p\text{-NC}(C_6F_4)(CNSSN)$. Doniesienia o wysokotemperaturowym magnetyzmie polimeryzowanego C_{60} [6] nie znalazły na razie dalszych potwierdzeń. Wprowadzenie do materiałów organicznych metali przejściowych lub ich kompleksów w sposób bardzo znaczący podniosło temperaturę krytyczną. Rekordowo wysokie T_C uzyskano dla heksacyjanku $V[Cr(CN)_6]_{0.86} \cdot 2.8H_2O$ ($T_C = 315$ K) oraz kompleksów $M^{II}[N(CN)_2]_2$ ($M = V, Ni, Co, \dots$). Użyty w ostatnich układach ligand $[N \equiv C - N - C \equiv N]^-$ zapewnia silne sprzężenie spinów i ustawia magnetyczne orbitale jonów M^{II} prostopadle do siebie. Większość magnetyków molekularnych wymienionych powyżej jest izolatorami. Przewodzące są pochodne fullereny TDAE- C_{60} , gdzie TDAE jest donorem elektronu. Połączenia kompleksów metali z grupami molekularnymi o niezamkniętej powłoce elektronowej, takich jak TCNE, TCNQ czy DCNQI (akceptory), prowadzą do układów magnetycznych o różnym stopniu przewodnictwa. Ciekawym przykładem przewodzących metali molekularnych są miedziowe sole $R_1, R_2\text{-DCNQI}$ wykazujące przejście metal-izolator pod wpływem zewnętrznego ciśnienia. Zróżnicowane własności elektryczne wykazują też związki dwuwymiarowe na bazie organicznych donorów (§ 4).

Powszechną cechą magnetyków molekularnych jest niska wymiarowość. Ta cecha, mimo iż nie sprzyjająca wysokim temperaturom uporządkowania magnetycznego, okazuje się korzystną, ponieważ dzięki zaawansowanym metodom chemicznym możliwa staje się synteza nanomateriałów molekularnych o zadanych własnościach. Niewątpliwie najważniejszym odkryciem magnetyzmu molekularnego było odkrycie niezwyklej własności klastrów molekularnych. Wysoka wartość spinu w połączeniu z anizotropią magnetyczną, jaka cechuje te zero-wymiarowe obiekty, jest przyczyną bardzo powolnej relaksacji, a nawet bistabilności magnetycznej, co stwarza możliwość wykorzystania ich jako elementów pamięci magnetycznej. Własności tych cząsteczek, nazywanych molekularnymi magnesami (*Single Molecule Magnets*) opisane są w § 3. Możliwa staje się też synteza materiałów warstwowych o zróżnicowanych własnościach magnetycznych i elektrycznych (§ 4). Podobnie jak molekuly wysoko-spinowe, nanowarstwy otrzymywane chemicznie mogą stać się elementami elektroniki molekularnej.

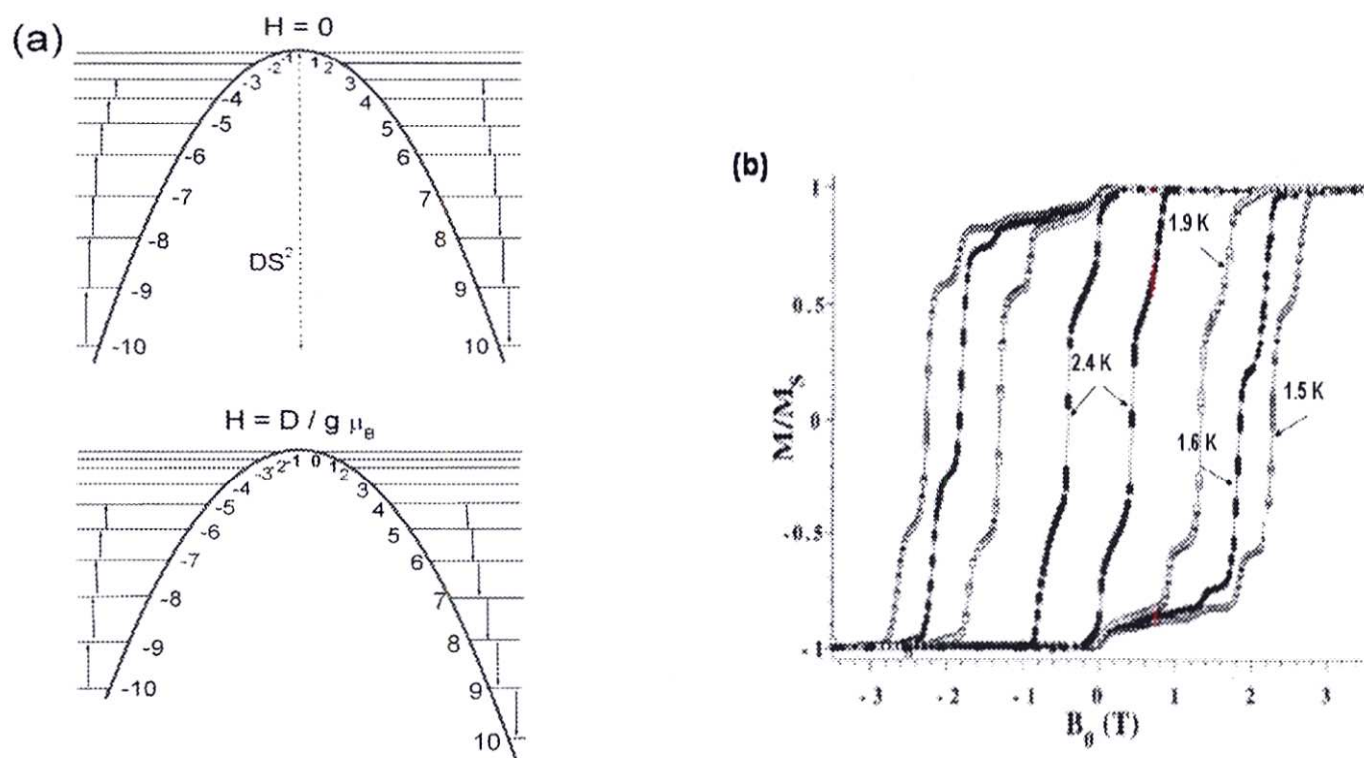
3. Układy zero-wymiarowe: nanomagnes molekularny

Nanomagnesy cząsteczkowe stanowią nową klasę materiałów magnetycznych [7]. Każda molekula jest klastrem metalicznym zanurzonym w matrycy organicznej. Średnica klastra wynosi 0.5–2 nm. Cząsteczka zawiera przeważnie kilkanaście paramagnetycznych centrów metalicznych związanych poprzez tlen lub grupę cyjanową. Najlepiej poznanym układem jest $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, w skrócie Mn12, pierwszy raz syntetyzowany i opisany w roku 1980 [8]. Rys. 4 przedstawia schematycznie strukturę Mn12, która ma kształt dysku. Spiny ośmiu zewnętrznych jonów Mn^{III} ($S = 2$) oraz czterech wewnętrznych jonów Mn^{IV} ($S = 3/2$) są sprzężone antyferromagnetycznie dając wypadkowy spin $S = 10$ z momentem magnetycznym $M = gS\mu_B$ ($g \approx 2$ jest czynnikiem Landego).



Rys. 4. Schemat struktury cząsteczki $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$: duże sfery – atomy manganu, małe sfery – atomy tlenu, grupy organiczne zostały pominięte. Spiny ośmiu zewnętrznych jonów Mn^{III} ($S = 2$) oraz czterech wewnętrznych jonów Mn^{IV} ($S = 3/2$) są sprzężone antyferromagnetycznie dając wypadkowy spin $S = 10$

Cząsteczkę tę cechuje silna anizotropia jednoosiowa związana z rozszczepieniem w polu zerowym stanu podstawowego $D = 0.65$ K, w wyniku czego najniżej leżące poziomy to $S = \pm 10$ (rys. 5a). Wysoki spin i silna anizotropia powodują, że bariera energetyczna na odwrócenie spinu, $U = |D|S^2$, jest duża. Gdy $T \gg U/k_B$, moment magnetyczny cząstki swobodnie fluktuuje, jednak gdy energia termiczna maleje czas relaksacji namagnesowania τ dany wzorem (1) zaczyna wzrastać. Z rys. 3 (krzywa C) wynika, że w temperaturze 3.3 K (temperatura blokowania T_b) czas τ jest już rzędu godziny. Skutkiem powolnej relaksacji jest pętla histerezy namagnesowania obserwowana poniżej T_b (rys. 5b). Pętla ta posiada płaskie odcinki oraz charakterystyczne skoki przy ściśle określonych wartościach natężenia pola magnetycznego $H_n = 0.44n$ T, $n = 0, 1, 2, \dots$. Wartość H_n nie zmienia się z temperaturą, maleje jedynie liczba skoków. Skoki obserwowane na pętli są dowodem tego, że zmiana kierunku spinu odbywa się poprzez tunelowanie kwantowe, ponieważ przy danym polu energia poziomu ze spinem w górę i spinem w dół jest taka sama. Koincydencja poziomów zachodzi oczywiście dla $H = 0$ (rys. 5a, górna część). Gdy $H \neq 0$, energia poziomów ze spinem w górę rośnie, a tych ze spinem w dół – maleje; kiedy $H = H_n = D/g\mu_B$ (rys. 5a dolna część), poziomy znów się spotykają (+10 i -9), rośnie więc prawdopodobieństwo tunelowania. Czas korelacji wyznaczony z pomiarów relaksacyjnych dla $T \ll T_B$ nie zachowuje się zgodnie ze wzorem (1), lecz dąży do wartości stałej. Rys. 2b przedstawia obserwowaną wartość τ w funkcji $1/T$. Odstępstwo od prostej jest efektem tunelowania kwantowego.



Rys. 5. (a) Bariera energetyczna i rezonansowe tunelowanie spinu gdy $H = 0$ i $H = D/g\mu_B$. (b) Pętla histerezy dla Mn12 w kilku temperaturach: charakterystyczne skoki namagnesowania przy natężeniach pola magnetycznego $H = nD/g\mu_B$ są wynikiem tunelowania kwantowego (wg [7, 9])

Pośród innych znanych molekuł wysokospinowych stosunkowo dużą barierę na reorientację spinu ma kation $[\text{Fe}_8(\text{tacn})_6\text{O}_2(\text{OH})_{12}]^{8+}$, Fe_8 , gdzie $\text{tacn} = 1,4,7$ -triazacyclononane. Momenty ośmiu jonów Fe^{III} o spinie $S = 5/2$ są sprzęgnięte dając wypadkowy spin $S_{\text{tot}} = 10$. Rozszczepienie stanu podstawowego jest prawie trzykrotnie mniejsze niż dla Mn_{12} . Istnieje też składowa poprzeczna anizotropii, ponieważ kation jest niesymetryczny. W rezultacie relaksacja jest szybsza i wyższe jest prawdopodobieństwo tunelowania [7, 9]. Dziedzina związana z poszukiwaniem nowych molekularnych nanomagnesów o wyższej anizotropii i wyższej temperaturze blokowania wciąż się rozwija [10]. Substancje te otrzymuje się w postaci proszków i monokryształów. Cechą korzystną w porównaniu z tradycyjnymi nanocząstkami jest identyczny rozmiar klastrów danego typu oraz możliwość stosunkowo łatwego rozprowadzania ich na podkładkach w celu badań np. transportowych, nawet pojedynczych molekuł. Wydaje się, że ambitny projekt zapisu informacji w jednej cząsteczce ma szanse realizacji. Ostatnio pojawiło się kilka prac na temat powolnej relaksacji również w układach jednowymiarowych z dużą anizotropią jednoosiową. Perspektywa molekularnego nanodrutu utworzonego z bistabilnych segmentów polimeru magnetycznego jest bardzo interesująca.

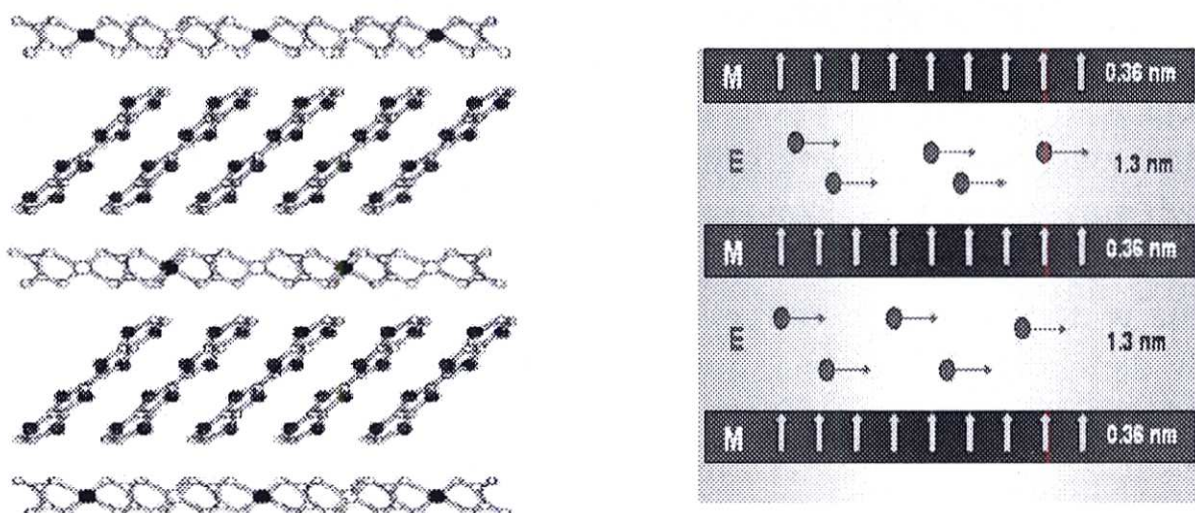
4. Własności magnetyczne i elektronowe molekularnych układów dwuwymiarowych

Molekularna struktura dwuwymiarowa zbudowana jest zwykle z zawierających jony metali warstw nieorganicznych przedzielonych długimi grupami organicznymi. Odległość międzywarstwowa wynosi zwykle powyżej 10 Å. Możliwa jest synteza układów, gdzie jedna warstwa ma moment magnetyczny, a kolejna nie, np. $[\text{Z}^{\text{III}}\text{Cp}_2^*][\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$, (ox – oxalat, $\text{Z} = \text{Co}, \text{Fe}$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$, $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Fe}$), co stwarza interesującą alternatywę dla sztucznie nanoszonych wielowarstw. Szczególnie przydatną grupą organiczną jest cząsteczka BEDT-TTF, która jest donorem. Na bazie BEDT-TTF otrzymano wiele związków typu soli charge transfer będących dobrymi metalami organicznymi, a nawet nadprzewodnikami [10].

Pierwszym związkiem molekularnym wykazującym współistnienie ferromagnetyzmu i przewodnictwa metalicznego był warstwowy układ hybrydowy składający się z nieorganicznych płaszczyzn $[\text{MnCr}(\text{oxalato})_3]^-$ odseparowanych warstwami rodnika [BEDT-TTF] [11] (rys. 6). Warstwa nieorganiczna jest ferromagnetyczna z temperaturą $T_C = 5.5 \text{ K}$ i nieprzewodząca, natomiast część organiczna jest przewodząca. W jednym związku występują więc dwie niezależne podsieci o różnych własnościach elektronowych.

W związku $(\text{BEDT-TTF})_2\text{H}_2\text{OFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ momenty magnetyczne centrów żelazowych nie porządkują się, natomiast w $T = 7 \text{ K}$ układ staje się nadprzewodzący. Związek λ -BETS₂FeCl₄ (molekuła BETS różni się od BEDT-TTF atomami selenu zamiast siarki) jest antyferromagnetykiem ($T_N = 8 \text{ K}$), dla

którego nadprzewodnictwo występuje po przyłożeniu silnego pola $H = 17$ T równoległe do warstw. Dla związków, gdzie warstwa donorowa ma przewodnictwo pośrednie między metalem a izolatorem, uporządkowanie magnetyczne w warstwie anionów jest źródłem silnego magnetooporu warstwy donorowej.



Rys. 6. Struktura warstwowa $[\text{BEDT-TTF}]_3[\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (wg [11]) składająca się z naprzemiennych warstw nieorganicznych (0.36 nm) i organicznych (1.3 nm). W układzie tym współistnieje ferromagnetyzm (M) związany z elektronami zlokalizowanymi warstwy nieorganicznej oraz przewodnictwo pasmowe (E) warstwy BEDT-TTF

Jak wynika z niniejszego krótkiego przeglądu, substancje molekularne reprezentują różnorodne własności magnetyczne i elektronowe. Mogą być otrzymywane jako dwu-, jedno- czy zero-wymiarowe układy dla nowoczesnej elektroniki. Nanomateriały molekularne jako obiekty z pogranicza świata klasycznego i kwantowego są niezwykle atrakcyjne ze względów poznawczych.

Literatura

1. Kodama R.H., *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 359.
2. Hadjipanayis G.C., *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 373.
3. Dietl T., *Postępy Fizyki* 53D (2002) 14.
4. Barnaś J., *Postępy Fizyki* 53D (2002) 78.
5. Givord D., *Europhysics News* 34 (2003) 219.
6. Makarova T.L. i in. *Nature* 413 (2001) 716.
7. Gatteschi D., *J. Alloys Comp.* 317-318 (2001) 8 (i prace tam cytowane).
8. Lis T., *Acta Crystallographica* B36 (1980) 2042.
9. Caneschi A., Gatteschi D., Sangregorio C., Sessoli R., Cornia A., Novak M.A., Wernsdorfer W. i inni, *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 182 (i prace tam cytowane).
10. Blundell S.J. and Pratt F.L., *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) R771 (i prace tam cytowane).
11. Coronado E., Galan-Mascaros J., Gomez-Garcia C., Laukhin V., *Nature* 408 (2000) 447.