

## Магнитные фазы и релаксационные эффекты в фуллерите C<sub>60</sub>

Дж.Г. Чигвинадзе<sup>1</sup>, В. Бунтарь<sup>2</sup>, С.М. Ашимов<sup>1</sup>, А.В. Долбин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт физики им. Е. Андроникашвили, ул. Тамарашвили, 6, г. Тбилиси, 0177, Грузия*

<sup>2</sup>*Department of Physics and Astronomy, McMaster University, 1280 Main Str. W., Hamilton L8S 4M1, Canada*

<sup>3</sup>*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: dolbin@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 21 сентября 2015 г., опубликована онлайн 23 декабря 2015 г.

При помощи высокочувствительной методики торсионных колебаний в динамических и статических экспериментах исследованы магнитные свойства фуллерита C<sub>60</sub> (99,98%) в интервале температур 77–300 К. Зарегистрированы пики поглощения энергии колебаний при  $T = 152, 195, 230$  и  $260$  К, связанные с фазовыми превращениями и реформациями в магнитной структуре фуллерита. При комнатной температуре исследованы релаксационные магнитные процессы в фуллерите C<sub>60</sub>. Наблюдался «самопроизвольный» поворот неподвижного свободно подвешенного на упругой нити образца фуллерита при включении внешнего продольного или поперечного магнитного поля. Направление «самопроизвольного» поворота изменялось с течением времени. Сделано предположение о связи этих явлений с релаксационными процессами во вращательной подсистеме молекулярных ротаторов C<sub>60</sub>, а также с захваченным фуллеритом магнитным потоком и слабозатухающими вихревыми токами, индуцированными в образце внешним магнитным полем.

За допомогою високочутливої методики торсіонних коливань в динамічних і статичних експериментах досліджено магнітні властивості фулериту C<sub>60</sub> (99,98%) в інтервалі температур 77–300 К. Зареєстровано піки поглинання енергії коливань при  $T = 152, 195, 230$  і  $260$  К, пов'язані з фазовими перетвореннями та реформаціями в магнітній структурі фулериту. При кімнатній температурі досліджено релаксаційні магнітні процеси у фулериті C<sub>60</sub>. Спостерігався «спонтанний» поворот нерухомого вільно підвішеного на пружній нитці зразка фулериту при включенні зовнішнього подовжнього або поперечного магнітного поля. Напрямок «спонтанного» повороту змінювався з часом. Зроблено припущення про зв'язок цих явищ з релаксаційними процесами в обертальній підсистемі молекулярних ротаторів C<sub>60</sub>, а також із захопленим фулеритом магнітним потоком і слабозгасаючими вихровими струмами, що індукуються в зразку зовнішнім магнітним полем.

PACS: **75.75.-e** Магнитные свойства наноструктур;  
76.60.Es Эффекты релаксации.

Ключевые слова: фуллерит C<sub>60</sub>, магнитная фаза, методика торсионных колебаний, захваченный магнитный поток, молекулярные ротаторы.

### 1. Введение

Ввиду необычных физических, в частности магнитных, свойств углеродные наноматериалы привлекают к себе внимание как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения. Области их потенциального приме-

нения — электроника, энергетика, фармацевтическая промышленность и др. Открытие в 1985 г. Н.В. Крото с сотрудниками [1] большой углеродной молекулы фуллерена положило начало их интенсивным исследованиям. Молекула фуллерена C<sub>60</sub> характеризуется необычайно высокой стабильностью, которая объясняется

структурой молекулы, имеющей совершенную сферическую симметрию. По данным рентгеноструктурного анализа, средний диаметр такой сферы 0,714 нм [2].

Родоначальниками открытия ферромагнитных свойств чистого углерода являются авторы работы [3], объединившие усилия ученых таких стран, как Россия, Швеция, Германия и Бразилия. Магнитные свойства основных форм углерода, в том числе и фуллеренов, описаны в обзоре [4], где свойства наноуглерода рассматриваются с точки зрения взаимосвязи структурного несовершенства и магнитного упорядочения. Несовершенства-дефекты типа «углеродная вакансия–углеродный адсорбированный атом» обладают высокой мобильностью и магнетизмом [5]. Существование углеродных структур, в которых реализуется упорядочение спинов и магнитное взаимодействие, было предсказано еще пятьдесят лет назад [6,7]. Экспериментально наблюдали и парамагнитное поведение графита в слабых магнитных полях [8,9], а электронный парамагнитный резонанс детектирует в графите сложное поведение  $g$ -фактора, указывающее на существование внутреннего (intrinsic) магнитного поля [10,11].

Магнитные свойства фуллерита определяются структурой молекул  $C_{60}$ , а также вращательным упорядочением молекул  $C_{60}$  в кристаллической решетке [12]. Молекула фуллерена  $C_{60}$  состоит из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников, в вершинах которых находятся углеродные атомы. Шестиугольные кольца вносят диамагнитный вклад, тогда как пятиугольные кольца обуславливают парамагнитную составляющую магнитной восприимчивости. Поскольку парамагнитный вклад практически равен диамагнитному, фуллерен  $C_{60}$  имеет малые значения магнитной восприимчивости: чистый ван-дер-ваальсовский кристалл фуллерита  $C_{60}$  является слабым диамагнетиком с диамагнитной восприимчивостью  $\chi = -3,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$  [13]. Значение восприимчивости для образцов, сохраняемых в темноте и в вакууме, фактически не зависит от температуры [14]. Однако кристаллы фуллерита и их магнитные свойства чрезвычайно чувствительны к кислороду, который может быстро проникать в кристалл.

Ферромагнитные свойства наблюдались для полимеризованных под давлением [3,15,16] и под воздействием света [14,17] фуллеренов, а также для гидридов фуллеренов [18]. Теоретические расчеты показали, что особенности электронной структуры углерода могут привести к развитию ферромагнитных или сверхпроводящих корреляций, сохраняющихся до относительно высоких температур [19]. Последние несколько десятилетий большое количество экспериментальных работ посвящено углеродным структурам, проявляющим ферромагнитное поведение при комнатной температуре. Так, в обзоре [20] утверждают, что углерод — один из наиболее перспективных молекулярных магнитных материалов, поскольку демонстрирует спонтанную на-

магниченность при комнатной температуре — «магнитный углерод».

Более того, наряду со способностью захвата магнитного потока при комнатной температуре [21,22] необычны и транспортные свойства углеродных нанотрубок, обладающих и квантовой, и бездиссипативной (баллистической) проводимостью с плотностью тока не менее  $10^7 \text{ А/см}^2$  [23].

Особенность фуллеритов — наличие сравнительно больших межмолекулярных пустот, в которые могут быть внедрены атомы и небольшие молекулы. В результате заполнения этих пустот атомами щелочных металлов (K, Rb) кристалл-фуллерид проявляет сверхпроводящие свойства при  $T = 20\text{--}40 \text{ К}$ . Анализ работ, посвященных исследованиям магнитных свойств фуллереновых сверхпроводников, представлен в обзоре [24]. В работе [12] отмечалось весьма сильное влияние ориентационного упорядочения молекул  $C_{60}$  на магнитные свойства  $A_3C_{60}$  систем (A — щелочной металл).

В работах [25–27] при исследовании магнитных свойств фуллерена  $Rb_3C_{60}$  ( $T_c = 28,5 \text{ К}$ ) наблюдалось явление гигантского поглощения энергии осцилляций в нормальном состоянии при  $T \sim 200 \text{ К}$ , а также гигантского пиннинга магнитных моментов диполей. Этот эффект зависел от предыстории эксперимента: охлаждения образца в магнитном поле ( $FC$  — field cool) или в отсутствие магнитного поля ( $ZFC$  — zero field cool), величины  $H$  и ориентации образца в этом поле. Со временем, после неоднократных (повторных) измерений, величина эффекта уменьшалась и при  $T \sim 200 \text{ К}$  оставался ослабленный более чем на 3 порядка пик затухания, постоянно присутствующий и связанный с магнитным фазовым переходом. В работах [28,29] высказаны предположения, что возможной причиной данных явлений, а также высокотемпературной сверхпроводимости систем  $A_xC_{60}$  может быть кооперативный эффект Яна–Теллера, характерный для высокосимметричных молекул  $C_{60}$  в зарядовых (ионных) состояниях. Известно [30], что богатый колебательный спектр молекул  $C_{60}$  (бакиболов), и соответственно, фононный спектр фуллерита, простирается вплоть до частот  $\omega \approx \approx 2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Исследования температурных зависимостей внутреннего трения чистого фуллерита  $C_{60}$  в интервале температур 100–300 К на частотах 5 МГц показали пики поглощения при температурах 250 и 215 К [31]. Первый из них был соотнесен со структурным фазовым переходом, а второй сопоставлен с релаксационной реориентацией молекул  $C_{60}$  под воздействием ультразвуковых волн. В предыдущих работах [25–27] при изменении ориентации образца в магнитном поле наблюдалось гигантское поглощение энергии осцилляций при  $T \sim 260 \text{ К}$  в области структурного перехода  $Fm\bar{3}m \rightarrow Pa\bar{3}$  [32–35] и упорядочения осей вращения молекул  $C_{60}$ . При повторных измерениях наблюдаемый необычный эффект постепенно уменьшался и перерас-

тал в обычный пик затухания. В связи с этим безусловным был интерес к выяснению физических механизмов, лежащих в основе этих процессов, а также влияния вращательного движения молекул  $C_{60}$  на магнитные свойства фуллерита. С этой целью для сравнения с результатами, полученными нами ранее для образцов  $Rb_3C_{60}$  [25–27], в настоящей работе проведены аналогичные исследования чистого фуллерита  $C_{60}$  (99,98% thermally sublimed).

## 2. Методика, экспериментальные результаты и их обсуждение

В настоящей работе для изучения магнитных свойств фуллерита  $C_{60}$  использовался метод торсионных колебаний, реализованный при помощи автоматизированной многопрофильной установки [36] с чувствительностью на уровне СКВИД-магнитометра [37]. Исследования проводились при низкочастотных (0,1–1 Гц) колебаниях в постоянном магнитном поле напряженностью  $H$  и показали существенное влияние на полученные результаты предыстории эксперимента, величины  $H$ , первоначальной (исходной) ориентации образца, а также направления изменения температуры образца (охлаждение или нагрев).

Используемая торсионная техника особо чувствительна к реориентации магнитных моментов исследуемых материалов во внешних магнитных полях. Поскольку каждую молекулу  $C_{60}$  можно представить как магнитный диполь, такие эксперименты весьма информативны при исследовании структурных переходов, особенно если такие переходы сопровождаются реориентацией фуллереновых молекул, в том числе в нормальном состоянии при  $T > T_c$ .

Метод торсионных колебаний ранее был использован нами для исследования энергетических потерь (диссипации) в смешанном состоянии жестких сверхпроводников [38,39], определения критических параметров, таких как  $T_c$  или первое критическое поле  $H_{c1}$  [40–43], определения анизотропии силы пиннинга  $F_p$  в высокотемпературных (ВТСП) оксидных сверхпроводниках [44,45], а также «врожденных» (intrinsic) [36,46–49] характеристик ВТСП образцов, к которым относятся и фуллерены.

В данном разделе работы описаны исследования колебаний в поперечном внешнем постоянном магнитном поле  $H$  аксиально симметричного образца фуллерита  $C_{60}$  (таблетка диаметром 10,5 мм и высотой 5 мм), подвешенного на тонкой нити с известными упругими характеристиками. Определены температурные зависимости частоты  $\omega$  и декремента затухания осцилляций  $\delta$  образца, колеблющегося в задаваемых программно амплитудных пределах ( $\sim 1^\circ$ ).

В случае, если в образце отсутствуют магнитные моменты (например, внутренние моменты равны нулю

или дезориентированы и не фиксированы), то диссипация и частота колебаний образца не зависят от внешнего магнитного поля. Появление запиннигованных магнитных диполей создает ненулевой магнитный момент  $M$  в образце. Взаимодействие между  $M$  и  $H$  создает крутящий момент  $\tau = MH \sin \alpha$ , где  $\alpha$  — угол между  $M$  и  $H$ . Этот дополнительный момент  $\tau$  воздействует на осциллирующую систему, делая диссипацию и частоту колебаний зависящими от внешнего магнитного поля. В случае первоначальной неподвижности свободно подвешенного образца, включение магнитного поля и появление крутящего момента  $\tau$  приводит к «самопроизвольному» повороту образца в направлении уменьшения угла между  $M$  и  $H$ .

Как показано в работе [50], для сверхпроводников в смешанном состоянии взаимодействие между запиннигованными и незапиннигованными (свободными) вихрями играет важную роль в динамических колебательных процессах, влияя как на частоту  $\omega$ , так и на диссипацию  $\delta$  энергии колебаний. Известно, что сила пиннинга существенно зависит и от температуры, так, например, она стремится к нулю по мере приближения к  $T_c$ . При этом растет концентрация свободных вихрей и резко уменьшается значение  $\omega$ .

В наших экспериментах по мере увеличения или уменьшения температуры исследуемого образца фуллерита  $C_{60}$  изменялась не только относительная концентрация запиннигованных и свободных магнитных диполей, но и их ориентация в постоянном магнитном поле  $H$ , что определялось при помощи измерения угла поворота образца относительно исходного (первоначального) центра колебаний с точностью до  $10^{-4}$  рад. Приближение к температуре, при которой происходит структурный и (или) магнитный фазовый переход, фиксировалось как изменение частоты и декремента затухания колебаний образца.

На рис. 1(а) приведена температурная зависимость декремента затухания  $\delta(T)$  образца фуллерита  $C_{60}$  после его резкого охлаждения в магнитном поле (FC)  $H = 150$  мТл до  $T = 77$  К и медленного (в течение 8 часов) отогрева до комнатной температуры при неизменности значения  $H$ . На рисунке видны четыре четкие пика поглощения энергии колебаний, что, на наш взгляд, связано с фазовыми переходами, сопровождаемыми магнитной перестройкой, которая регистрируется при помощи используемой нами методики. Необходимо отметить, что абсолютная величина декремента затухания  $\delta$  и высота пиков, а также характер кривых могли изменяться в зависимости от тепловой предыстории образца. Так, например, в экспериментах с охлаждением фуллерита  $C_{60}$  от комнатной температуры до 150 К (рис. 1(б)) регистрируется еще один пик затухания при  $T = 275$ –280 К, а также присутствующий независимо от предыстории более высокий пик при  $T = 260$  К — температуре, связываемой со структурным переходом

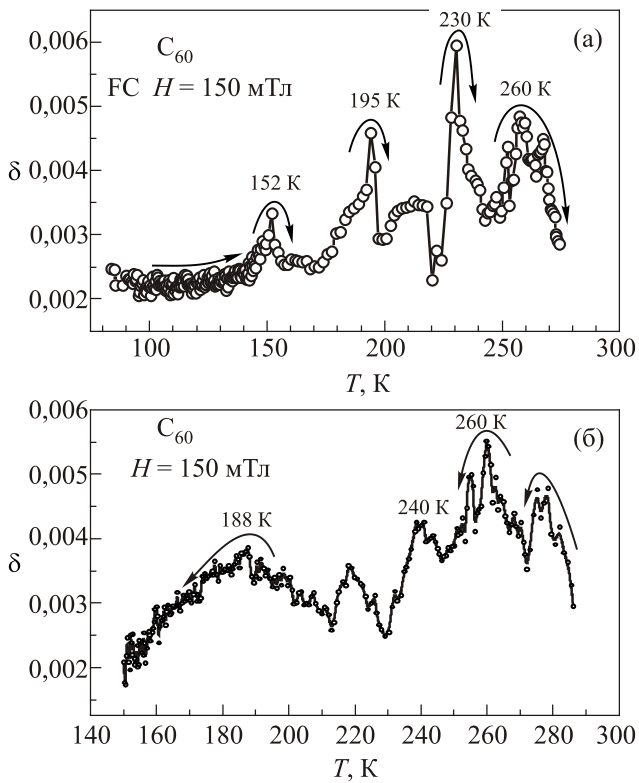


Рис. 1. Температурные зависимости декремента затухания  $\delta$  колебаний образца фуллерита  $C_{60}$ , полученные в поперечном магнитном поле  $H = 150$  мТл при различных температурных режимах: (а) после резкого охлаждения (FC) до  $T = 77$  К и медленного отогрева; (б) в процессе медленного охлаждения.

*Fm3m-Pa3*. «Основной» пик затухания при  $T = 188$  К сохранился, но несколько сместился к низким температурам по сравнению с экспериментом при отогреве образца (см. рис. 1(а)).

Полагаем, что наблюдаемые изменения затухания колебаний образца в постоянном магнитном поле связаны с относительным движением свободных и ориентированных (запиннированных) магнитных моментов диполей. Отмечена особо высокая чувствительность как чистого фуллерита  $C_{60}$ , так и образца  $Rb_3C_{60}$  к тепловым флуктуациям в области комнатных температур  $T = (295 \pm 10)$  К. По-видимому это объясняется увеличением количества свободных (незапиннированных) магнитных моментов и их вклада в затухание колебаний с повышением температуры. В свою очередь, это сопряжено с существенной реформацией в системе магнитных моментов диполей (молекул  $C_{60}$ ) в данном температурном интервале.

Известно [4], что магнитный момент молекул, которые образуют углеродную структуру, определяется главным образом суммарным спиновым магнитным моментом электронов и противоположным по знаку ванфлековским членом, учитывающим «примешивание» к основному состоянию молекулы возбужденных энергетических уровней вследствие деформации элект-

ронной оболочки атомов приложенным внешним магнитным полем. Как показано в работах [8,51], этот эффект может существенно изменить магнитные свойства углеродных молекул.

Наблюдаемые явления гигантского затухания и пиннинга в допированном фуллерене  $Rb_3C_{60}$  при  $T \sim 200$  К [25–27] и  $T \sim 260$  К, по-видимому, связаны с магнитно-фазовыми переходами, присущими и чистому фуллериту  $C_{60}$  (см. рис. 1). Поскольку эффекты гигантского затухания и пиннинга для образца  $Rb_3C_{60}$  наблюдались после процедур «магнитно-механического вращательного отжига» (MMRA), нами проведена аналогичная процедура, а также измерения и для образца чистого фуллерита  $C_{60}$ . Процедура MMRA разработана для исследований анизотропных свойств таких величин, как декремент  $\delta$  и период  $t$  колебаний образца  $Rb_3C_{60}$  при комнатной температуре в магнитном поле, так как было замечено влияние на них  $\theta$  — первоначальной ориентации образца относительно направления вектора магнитного поля  $H$ . Процедура MMRA заключалась в следующем: измерения значений  $\delta$  и  $t$  проводились при  $T = 293$  К в магнитном поле  $H = 150$  мТл при различных первоначальных ориентациях образца  $\theta = 0-360^\circ$  (36 точек шагом  $10^\circ$ ) и затем обратно от  $360^\circ$  к  $0$  с тем же шагом. Переориентацию образца производили непосредственно в магнитном поле. В общей сложности длительность измерений составила более 100 часов, полученные результаты были опубликованы в работах [25–27], а также показаны на рис. 2, на котором для сравнения приведены данные, полученные в аналогичных условиях для образца чистого фуллерита  $C_{60}$ .

Как показано на вставке рис. 2, интенсивный рост затухания  $\delta$  для образца  $Rb_3C_{60}$  начинается с  $T \approx 170$  К, как и для чистого фуллерита  $C_{60}$ . Резкое возрастание затухания при  $T \approx 190$  К для  $Rb_3C_{60}$  совпадает с мак-

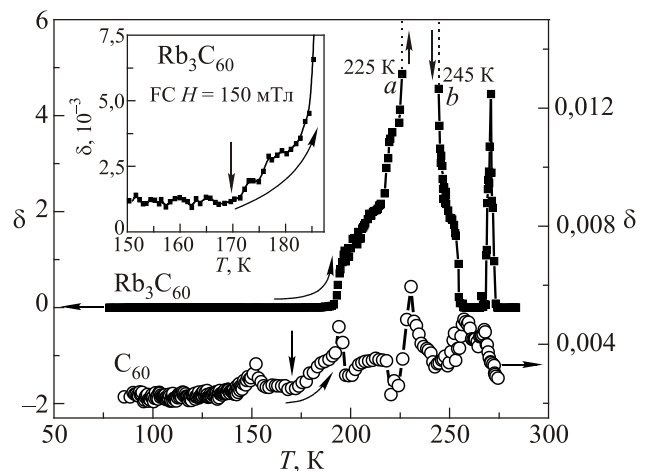


Рис. 2. Сравнительные температурные зависимости декрементов затухания  $\delta$  чистого фуллерита  $C_{60}$  и допированного рубидием образца  $Rb_3C_{60}$  [38–40] после резкого охлаждения в поперечном магнитном поле (FC)  $H = 150$  мТл до 77 К и медленного отогрева в том же поле.

симумом для чистого фуллерита  $C_{60}$ . Начиная с точки *a*  $T = 225$  К на рис. 2 до точки *b*  $T = 245$  К для  $Rb_3C_{60}$  существует недоступная для наших измерений область — проявление гигантского поглощения осцилляций. В температурном интервале 267–274 К для  $Rb_3C_{60}$  появлялся второй (малый) пик затухания. В целом общая ширина основного пика затухания для  $Rb_3C_{60}$  составила почти 100 К ( $T = 165$ – $258$  К).

Процедура ММРА выполнена также для образца чистого фуллерита  $C_{60}$ , ее результаты показаны на рис. 3 сплошной кривой без точек. Данная процедура не изменила температурное положение пиков затухания и не повлияла на высоту пика при  $T = 152$  К, однако несколько уменьшила высоту пиков затухания при 195, 230 и 260 К (рис. 3).

Необходимо отметить, что связанный со структурным переходом  $Fm\bar{3}m-Pa\bar{3}$  в фуллерите  $C_{60}$  пик при 260 К более ярко выражен (по амплитуде) именно в экспериментах с медленным охлаждением (см. рис. 1(a)). В случае допированного молекулярного кристалла  $Rb_3C_{60}$  после резкого охлаждения до 77 К в поперечном магнитном поле (FC)  $H = 150$  мТл в процессе последующего отогрева при 260 К было зафиксировано гигантское затухание осцилляций, причиной которого могут быть явления, основанные, в приближении сильной связи, на локальном взаимодействии допированных носителей тока (электронов, дырок) с внутримолекулярными колебаниями молекул  $C_{60}$ . Модель, описывающая такое взаимодействие, была впервые предложена для «молекулярного металла» в работах [30,51]. В работе [52] отмечалось, что высокая исходная симметрия молекул фуллерита  $C_{60}$  и кубических гранцентрированных кристаллов  $A_3C_{60}$  может привести к динамическому эффекту Яна–Теллера, который проявляется в существовании сравнительно мягких электронно-колебательных (вибронных) мод в фоновом спектре фуллерита  $C_{60}$ .

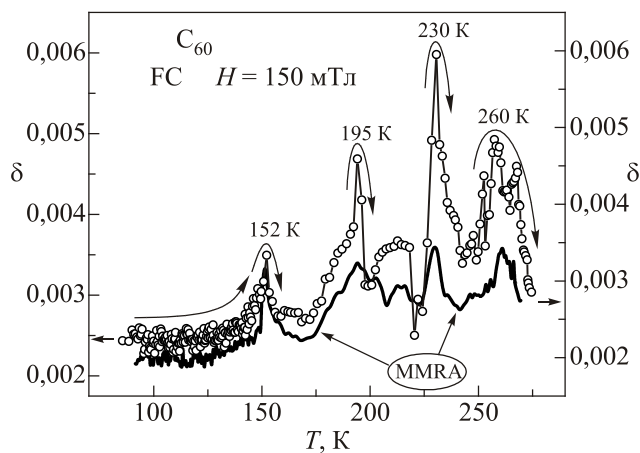


Рис. 3. Температурная зависимость декремента затухания  $\delta$  фуллерита  $C_{60}$  в магнитном поле FC  $H = 150$  мТл. Сплошная кривая получена после процедуры ММРА.

### 3. «Самопроизвольное» вращение фуллерита $C_{60}$ в постоянном магнитном поле

Следует отметить, что в большинстве случаев после завершения измерений и отключения магнитного поля образец, отогретый до комнатной температуры и находящийся в остаточном поле  $H = 2$  мТл, не возвращается в свое первоначальное (нулевое) положение вследствие наличия в нем захваченного магнитного потока и релаксирует к нему через много часов, а иногда и дней. При этом процесс реформации в системе магнитных моментов молекул исследуемого фуллерита  $C_{60}$ , происходящий благодаря тепловым флуктуациям при комнатных температурах, проявляет особую чувствительность к присутствию внешнего магнитного поля. Движению «свободных» и запиннигованных магнитных моментов относительно  $H$  в процессе реформации способствует программно задаваемая амплитуда ( $\sim 1^\circ$ ) колебаний образца — «встряска» (shaking).

Необходимо отметить, что приложение внешнего магнитного поля  $H$  (при 293 К) к неподвижному образцу фуллерита  $C_{60}$  приводит к «самопроизвольному» повороту образца относительно направления поля, причем угол поворота  $\varphi_0$  изменяется с течением времени. Наблюдение за этим явлением проводили в течение пяти часов ежедневно, увеличивая при этом напряженность магнитного поля. Таким образом, образец после каждого измерения «отдыхал» вне магнитного поля примерно 18 часов. Отмечено, что в отдельных случаях ( $H = 15$  и  $20$  мТл, рис. 4) фуллерит со временем поворачивался сначала в одну сторону (отрицательная область  $\varphi_0$ ), а затем в другую. Обращает внимание немонотонность поведения максимального угла  $\varphi_0$  «самопроизвольного» поворота образца фуллерита  $C_{60}$  в зависимости от напряженности магнитного по-

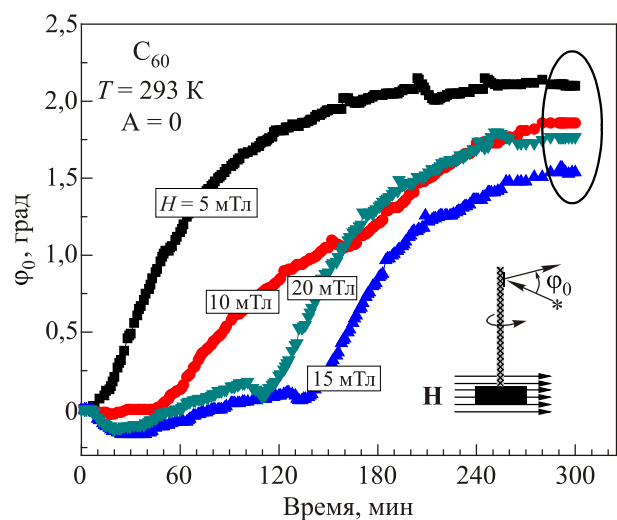


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Временная зависимость угла  $\varphi_0$  «самопроизвольного» поворота образца фуллерита  $C_{60}$  (без колебаний) в поперечных магнитных полях  $H = 5, 10, 15$  и  $20$  мТл при 293 К.

ля — уменьшение по мере роста  $H$  с 5 до 15 мТл, затем увеличение  $\varphi_0$  при  $H = 20\text{--}25$  мТл и последующее уменьшение  $\varphi_0$  при  $H > 50$  мТл. Замечено также влияние непрерывной механической «встряски», которая приводит к резкому уменьшению  $\varphi_0$ , что показано на рис. 5 для магнитных полей  $H = 25$  и 50 мТл. Прекращение «встряски» возобновляет процесс изменения угла  $\varphi_0$  «самопроизвольного» поворота фуллерита  $C_{60}$  в направлении, которое было до «встряски».

В работе [21] сообщалось об экспериментальном обнаружении явления захвата магнитного потока в многосвязной структуре, состоящей из многослойных углеродных нанотрубок. В последующей работе [22] теми же авторами был обнаружен захват магнитного потока в образцах, представляющих собой фрагменты катодных углеродных депозитов. Авторами этих работ высказано предположение, что в таких структурах могут возникать индуцируемые магнитным полем незатухающие при низких (гелиевых) или очень слабо затухающие при высоких (комнатных) температурах токи. Ввиду ярко выраженной необратимости кривых намагничивания, захвата магнитного потока и релаксационных процессов, наблюдаемых при комнатных температурах, авторы проводят аналогию обнаруженных эффектов с явлениями, имеющими место в многосвязных сверхпроводящих структурах и в сверхпроводниках второго рода. Основываясь на результатах этих работ, можно предположить, что наблюдаемый нами «самопроизвольный» поворот фуллерита  $C_{60}$  в магнитном поле при комнатной температуре вызван индуцируемыми в нем незатухающими токами. Создаваемая при этом вихревая структура может быть запиннигована или двигаться вследствие тепловых флуктуаций (активационный механизм), ввиду чего могут наблюдаться скачки  $\varphi_0$ , подобные эффектам, которые проявляются в сверхпроводнике второго рода при преодолении пиннинг центра вихревой нитью Абрикосова [53–55]. Движению вихревых нитей и скачкам потока магнитного поля в сверхпроводящем образце могут способ-

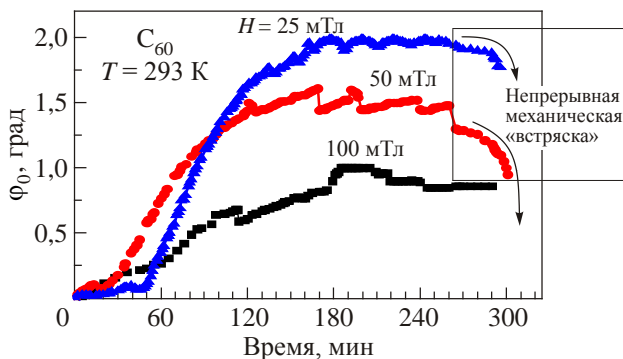


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Временная зависимость угла  $\varphi_0$  «самопроизвольного» поворота фуллерита  $C_{60}$  (без колебаний до 260-й минуты) в поперечных магнитных полях  $H = 25, 50$  и 100 мТл при 293 К.

ствовать не только тепловые флуктуации, но и механические колебания («встряска»), приводящие к локальному нагреву и локальной диссипации энергии. Подобное влияние механических колебаний на временную зависимость  $\varphi_0$  наблюдалось в случае фуллерита  $C_{60}$  (см. рис. 5).

Эффект самопроизвольного поворота в магнитном поле наблюдался в исследованиях магнитных свойств сверхпроводящего образца  $Rb_3C_{60}$  при  $T = 4,2$  К [38–40]. Сделано предположение, что эффект поворота в этом случае связан с зарождением в образце вихревой структуры Абрикосова и ее закреплением на дефектах кристаллической решетки, в том числе поверхностных. В случае чистого фуллерита  $C_{60}$  наблюдаемый при 293 К «самопроизвольный» поворот образца можно объяснить взаимодействием длительно существующих в образце слабозатухающих вихревых токов с внешним магнитным полем. Величина «самопроизвольного» вращающего момента  $\tau$  в образце фуллерита  $C_{60}$  возрастает после включения магнитного поля в течение довольно длительного времени (4–5 часов).

Изложенные выше результаты, полученные как в колебательных экспериментах, так и без колебаний, проведены в поперечном оси колебаний или вращения образца магнитном поле. На рис. 6 приведена временная зависимость угла  $\varphi_0$  «самопроизвольного» поворота фуллерита  $C_{60}$  в продольном относительно оси вращения образца магнитном поле  $H = 5,6$  мТл, созданном катушками Гельмгольца. Необходимо отметить, что этот результат получен на следующий день после серии экспериментов в поперечных магнитных полях. Как видно на рис. 6, образец фуллерита начал «самопроизвольное» движение (вращение) в течение первых 90 мин в одном направлении, а затем сменил это направление на обратное. Первоначальное положение

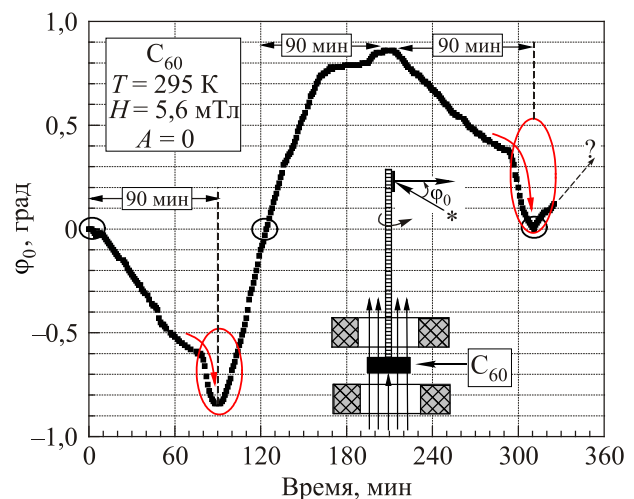


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Временная зависимость угла  $\varphi_0$  «самопроизвольного» поворота образца фуллерита  $C_{60}$  (без колебаний) в продольном магнитном поле  $H = 5,6$  мТл при 295 К.

$\varphi_0 = 0$  образец прошел примерно через 2 часа с момента включения магнитного поля, далее продолжал плавно двигаться примерно 90 мин, после чего вновь изменил направление своего вращения и возвратился в первоначальное положение  $\varphi_0 = 0$ .

Как отмечено выше, характер измеряемых зависимостей существенно зависит от предыстории измерений. Эксперимент, проведенный на следующий день после показанных на рис. 6 измерений, выполненный в условиях изменения направления продольного магнитного поля на  $180^\circ$ , дал кардинально отличающиеся от предыдущих результаты (см. рис. 7).

Как видно на рис. 7, изменение направления  $H$  на противоположное нарушило относительно «стройную» (кривая 1) зависимость, полученную накануне и которую не удалось воспроизвести. Каждодневные измерения в продольных полях при неизменных условиях также показали, что получаемые результаты постепенно изменяются в ходе довольно длительных во времени релаксационных процессов. Можно предположить, что такие явления обусловлены релаксационными процессами во вращательной подсистеме молекул  $C_{60}$  в поликристалле фуллерита при комнатной температуре [12], что приводит к перестройке и реформации в системе магнитных моментов диполей или молекул  $C_{60}$  при каждом последующем эксперименте.

Непосредственно после измерений в продольных магнитных полях (рис. 6 и 7) мы вновь вернулись к экспериментам в поперечных магнитных полях. При этом было замечено, что величина угла «самопроизвольного» поворота  $\varphi_0$  при переходе к измерениям от продольного к поперечному магнитному полю уменьшилась на порядок (сравним кривую 1 на рис. 8 с кривой  $H = 5$  мТл на рис. 4). На рис. 8 показано, как изменяется угол  $\varphi_0$  «самопроизвольного» поворота фуллерита

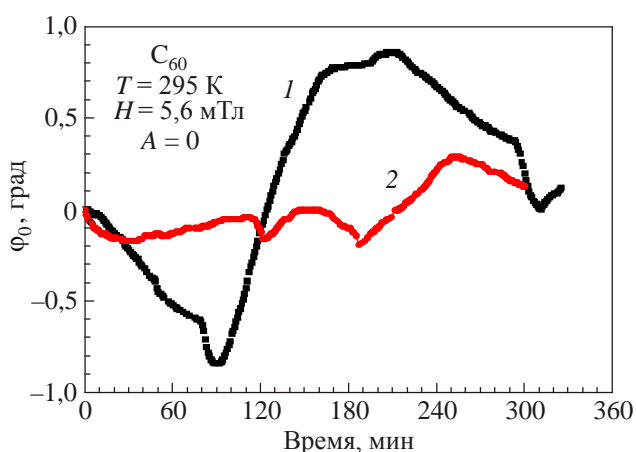


Рис. 7. (Онлайн в цвете) Временная зависимость угла  $\varphi_0$  «самопроизвольного» поворота фуллерита  $C_{60}$  (без колебаний) при  $T = 295$  К в продольном магнитном поле  $H = 5,6$  мТл (кривая 1, см. рис. 6). Кривая 2 получена при развернутом на  $180^\circ$  направлении  $H$ .

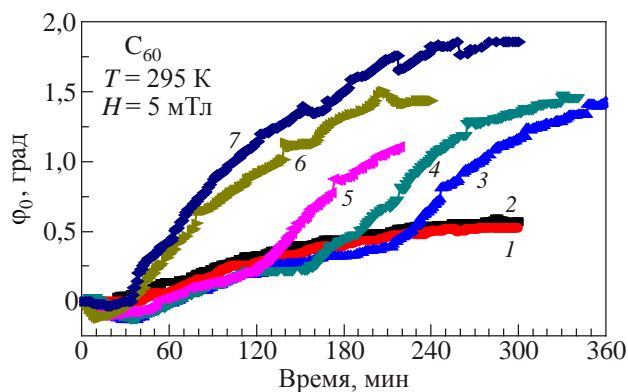


Рис. 8. (Онлайн в цвете) Каждодневные (day by day) в течение 7 дней измерения временных зависимостей угла  $\varphi_0$  «самопроизвольного» поворота образца фуллерита  $C_{60}$  (без колебаний) при  $T = 295$  К в поперечном магнитном поле  $H = 5$  мТл после измерений в продольном поле.

$C_{60}$  (без колебаний) при  $T = 293$  К в процессе каждодневных (в течение 7 дней) измерений в одинаковых полевых и температурных условиях. Как видно на рис. 8, захваченные магнитные потоки и связанный с ними магнитный момент после изменения предыстории измерений (направления магнитного поля  $H$ ) в процессе каждодневных измерений не успевают срелаксировать к своему «равновесному» состоянию. Более того, они «подпитываются» при каждом последующем эксперименте, что и увеличивает величину вращательного момента образца  $C_{60}$ . Периодическое изменение направления «самопроизвольного» поворота фуллерита  $C_{60}$  в продольном магнитном поле наблюдалось и в поперечных полях, что показано на рис. 9.

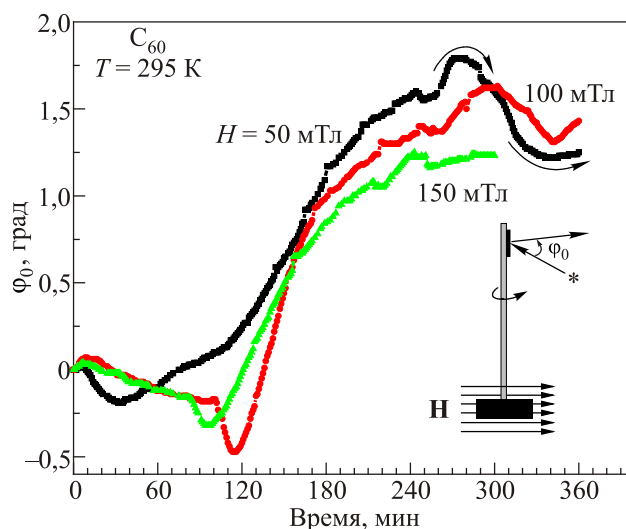


Рис. 9. (Онлайн в цвете) Временные зависимости угла  $\varphi_0$  «самопроизвольного» поворота образца фуллерита  $C_{60}$  (без колебаний) при  $T = 295$  К в поперечных магнитных полях  $H = 50, 100$  и  $150$  мТл после измерений в продольном поле.

Можно предположить, что наблюдаемые при комнатной температуре эффекты изменяющегося со временем «самопроизвольного» поворота фуллерита  $C_{60}$  при включении внешнего магнитного поля связаны как с захваченным магнитным потоком, так и с индуцируемыми при этом незатухающими или слабо затухающими (вихревыми) токами. Согласно работам [21,22], для того, чтобы произошла практически полная релаксация захваченного в предыдущих экспериментах магнитного потока, необходимо длительное (свыше трех суток) время выдержки образца при комнатной температуре. В наших экспериментах упомянутые эффекты неизменно присутствовали после выдержек при  $T = 295$  К вне магнитного поля через 4, 8 и 12 дней, и только после 28-дневного «отдыха» они уменьшались по величине на порядок, но не исчезали полностью. Для повторного наблюдения этого явления необходимо провести процедуру описанного выше MMRA.

Следует обратить внимание на тот факт, что эффект изменения направления поворота образца фуллерита  $C_{60}$  в продольном магнитном поле (см. рис. 6) происходил строго через 90 минут в течение более чем пятичасового наблюдения, по крайней мере дважды. При этом сделана оценка развиваемого максимального крутящего момента  $\tau = k\phi_0$ , где  $k$  — упругий момент нити, на которой подвешен образец фуллерита; в поле  $H = 5,6$  мТл  $\tau_{\max} = 1,3$  дин·см. Зная значения  $\tau$ , как показано в работе [44], можно оценить и объемную силу  $F_p$ , поворачивающую образец относительно внешнего магнитного поля  $H$ :

$$F_p = 0,75\tau R^{-3}L^{-1}, \quad (1)$$

где  $R$  — радиус,  $L$  — длина образца.  $F_p = 13\text{--}15$  дин/см<sup>3</sup> для запиннированных магнитных диполей при  $T = 292$  К, что на несколько порядков ниже, чем для вихревых нитей в ВТСП при  $T < T_c$ , но сопоставимо с силами в сверхпроводящем  $Rb_3C_{60}$  при  $T = 4,2$  К [25–27]. Силы, поворачивающие образец фуллерита  $C_{60}$  при комнатной температуре, могут быть связаны с запиннированными магнитными моментами диполей, а возможно, и с индуцируемыми магнитным полем незатухающими либо слабо затухающими вихревыми токами.

Несомненно, все приведенные выше результаты требуют дальнейших систематических исследований и дополнительных экспериментальных подтверждений на образцах, заведомо свободных от примесей, в том числе примеси кислорода. Уместным было бы привести заключительные слова из обзора Т. Макаровой [4], что «свойства углерода, основного элемента живых существ, пока далеки от полного понимания». Результаты более детальных исследований магнитных свойств фуллерита  $C_{60}$  готовятся нами к печати.

## Выводы

В динамических и статических экспериментах при помощи методики торсионных колебаний исследованы магнитные свойства фуллерита  $C_{60}$ . Наблюдаемые пики поглощения энергии колебаний при  $T = 152, 195, 230$  и  $260$  К, по всей видимости, связаны с магнитными фазовыми переходами в фуллерите  $C_{60}$ . Обнаружено, что поглощение колебаний образца существенно зависит от предыстории эксперимента, напряженности магнитного поля  $H$  и ориентации оси колебаний образца в этом поле.

При комнатной температуре наблюдался «самопроизвольный» поворот неподвижного свободно подвешенного на упругой нити образца фуллерита  $C_{60}$  при включении внешнего продольного или поперечного магнитного поля. Направление «самопроизвольного» поворота изменялось с течением времени. Сделано предположение о связи этого явления с релаксационными процессами во вращательной подсистеме молекулярных ротаторов  $C_{60}$ , а также с захваченным фуллеритом магнитным потоком и незатухающими или слабо затухающими вихревыми токами, индуцированными внешним магнитным полем. Проведено сопоставление полученных результатов с результатами предыдущих исследований допированного рубидием ( $Rb_3C_{60}$ ) фуллерена [25–27]. Отмечено качественное подобие зарегистрированных в чистом фуллерите магнитных эффектов (фазовых превращений и релаксационных процессов) с явлениями, наблюдавшимися в образце  $Rb_3C_{60}$ .

1. R.E.H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brein, R.L. Curl, and A.V. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
2. А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов, *УФН* **163**, 33 (1993); *там же* **165**, 997 (1995).
3. T.L. Makarova, B. Sundqvist, P. Esquinazi, R. Hohnе, Y. Kopelevich, P. Scharff, V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, and R.M. Rakhmanina, *Nature* **413**, 718 (2001).
4. Т.Л. Макарова, *ФТП* **38**, 641 (2004).
5. P.O. Lehtinen, A.S. Foster, A. Ayuela, A. Krasheninikov, K. Nordlund, and G.L. Nieminen, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 017202 (2002).
6. H.M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **39**, 1910 (1963).
7. N. Mataga, *Theor. Chim. Acta* **10**, 372 (1968).
8. M.F. Ling, N.R. Finlayson, and E.G. Raston. *Aust. J. Phys.* **52**, 913 (1999).
9. J. Heremans, D. Olk, and T. Morell. *Phys. Rev. B* **49**, 15122 (1994).
10. M.S. Sercheli, Y. Kopelevich, R.R. da Silva, J.H.S. Torres, and C. Rettori, *Physica B* **320**, 413 (2002).
11. M.S. Sercheli, Y. Kopelevich, R.R. da Silva, J.H.S. Torres, and C. Rettori, *Solid State Commun.* **121**, 579 (2002).
12. Y. Iwasa and T. Takenobu, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R495 (2003).



13. W.L. Luo, H. Wang, R.C. Ruoff, J. Cioslowski, and S. Phelps, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 186 (1994).
14. Y. Murakami and H. Suematsu, *Pure Appl. Chem.* **68**, 1463 (2003).
15. R.A. Wood, M.H. Lewis, M.R. Lees, S.M. Bennington, M.G. Cain, and N. Kitamura, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, L385 (2002).
16. K.H. Han, D. Spemann, R. Hohne, A. Setzer, T. Makarova, P. Esquinazi, and T. Bitz, *Carbon* **41**, 785 (2003).
17. T.L. Makarova, K.H. Han, P. Esquinazi, R.R. da Silva, Y. Kopelevich, I.B. Zakharova, and B. Sandqvist, *Carbon* **41**, 1575 (2003).
18. V.E. Antonov, I.O. Bashkin, S.S. Khasanov, A.P. Moravsky, Yu.G. Morozov Yu.M. Shulga, Yu.A. Ossipyan, and W.A. Ponyatovsky, *J. Alloys Comp.* **330**, 365 (2002).
19. J. Gonzalez, F. Guinea, and M. Vozmediano, *Phys. Rev. B* **63**, 13 (2001).
20. K. Murata and H. Ushijima, *J. NIMC* **4**, 1 (Jpn) (1996).
21. В.И. Цебро, О.Е. Омеляновский, А.П. Моравский, *Письма в ЖЭТФ* **70**, 457 (1999).
22. В.И. Цебро, О.Е. Омеляновский, *УФН* **170**, 906 (2000).
23. S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang, and H.W. de Heer, *Science* **280**, 1744 (1998).
24. V. Buntar and H.W. Weber, *Supercond. Sci. Technol.* **9**, 599 (1996).
25. J. Chigvinadze, V. Buntar, S. Ashimov, T. Machaidze, and G. Donadze, *arXiv: cond-mat/1006.5817*.
26. J. Chigvinadze, V. Buntar, G. Zaikov, S. Ashimov, T. Machaidze, and G. Donadze, *Journal of Characterization and Development of Novel Materials* **7**, No. 2, 327 (2015).
27. J. Chigvinadze, V. Buntar, G. Zaikov, O.Yu. Emelina, S. Ashimov, T. Machaidze, and G. Donadze, *Вестник Казанского технологического университета* **17**, №2, 27 (2014).
28. H.A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc. A* **161**, 220 (1937).
29. В.М. Локтев, Э.А. Пашицкий, *Письма в ЖЭТФ* **55**, 465 (1992).
30. K. Prassides, J. Tomkinson, C. Christides, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, and R.C. Haddon, *Nature* **354**, 462 (1991).
31. N.P. Kobelev, Ya.M. Soifer, I.O. Bashkin, A.F. Gurov, A.P. Moravskii, and V.P. Rybchenko, *Phys. Status Solidi B* **190**, 157 (1995).
32. P.A. Heiney, J.E. Fischer, A.R. McGhie, V.J. Romanov, A.M. Denenstien, J.P. McCauley, and A.B. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991).
33. A. Dworkin, H. Szwarc, S. Leach, J.P. Hare, T.J. Dennis, H.W. Kroto, R. Taylor, and D.R.M. Walton, *C.R. Acad. Sci. Paris* **312**, 979 (1991).
34. P. Mondal, P. Lunkenheimer, and A. Loidl, *Z. Phys.* **99**, 527 (1996).
35. J. Hora, P. Panek, K. Navatil, B. Handlilova, J. Humliek, H. Sitter, and D. Stifter, *Phys. Rev. B* **54**, 5106 (1996).
36. S.M. Ashimov and Dzh.G. Chigvinadze, *Instrum. Exp. Techn.* **45**, 431 (2002).
37. J. Chigvinadze, V. Buntar, S. Ashimov, T. Machaidze, and G. Donadze, *Nanochemistry and Nanotechnologies Proceedings of Papers of the First International Conference*, March 23–24, 2010, Tbilisi, Georgia, Publishing House “UNIVERSAL”, Tbilisi (2011).
38. Дж.Г. Чигвинадзе, *ЖЭТФ* **63**, 2144 (1972).
39. Дж.Г. Чигвинадзе, *ЖЭТФ* **65**, 1923 (1974).
40. С.М. Ашимов, Н.Л. Недзеляк, Дж.С. Цакадзе, в кн. тезисов XXI Всесоюзного совещания по физике низких температур, Харьков, ФТИНТ АН УССР, 23–26 сентября 1980 г., ч. 1, с. 309.
41. C. Duran, P. Esquinazi, J. Luzuriada, and E.H. Brandt, *Phys. Lett. A* **123**, 485 (1987).
42. В.Р. Карасик, Дж.Г. Чигвинадзе, в кн. тезисов XXV Всесоюзного совещания по физике низких температур, Ленинград: Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 25–27 октября 1988 г., ч. 1, с. 229.
43. С.М. Ашимов, в кн. тезисов XVIII Всесоюзного совещания по физике магнитных явлений, Калинин: Государственный университет, 10–13 октября 1988 г., ч. 1, с. 57.
44. M. Fuhrman and C. Heiden, *Criogenics* **8**, 451 (1976).
45. А.С. Ашимов, И.А. Наскидашвили, Н.Л. Недзеляк, *СФХТ* **2**, 53 (1989).
46. V.G. Kogan, *Phys. Rev.: Condens. Matter* **38**, 7049 (1988).
47. D.E. Farrell, C.M. Williams, and S.A. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2805 (1988).
48. D.E. Farrell, C.M. Williams, and S.A. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 782 (1989).
49. С.М. Ашимов, И.А. Наскидашвили, Н.Л. Недзеляк, *СФХТ* **2**, 49 (1989).
50. В.П. Галайко, *Письма в ЖЭТФ* **17**, 31 (1973).
51. V. Elser and R.C. Haddon, *Phys. Rev. A* **36**, 4579 (1987).
52. V.M. Loktev, E.A. Pashitskii, R. Shehter, and M. Jonson, *ФНТ* **28**, 1150 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 821 (2002)].
53. P.W. Anderson and Y.B. Kim, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 39 (1964).
54. E.H. Brandt, *Rep. Prog. Phys.* **58**, 1465 (1995).
55. A.M. Campbell and J.E. Evetts, *Critical Currents in Superconductors*, Taylor and Francis LTD, London (1972) [Мир, Москва (1975)].

### Magnetic phase and relaxational phenomena in fullerite C<sub>60</sub>

J.G. Chigvinadze, V. Buntar, S.M. Ashimov, and A.V. Dolbin

The magnetic properties of fullerite C<sub>60</sub> (99.98%) have been investigated in dynamic and static experiments in the temperature interval 77–300 K using high-sensitivity torsion vibration technique. The peaks of vibrational energy absorption are related to the phase transformations and the reformation of the magnetic structure of C<sub>60</sub> have been registered at  $T = 152, 195, 230, \text{ and } 260 \text{ K}$ . The magnetic relaxation processes in fullerite C<sub>60</sub> have been investigated at room temperature. On switching on an external longitudinal or transverse magnetic field, the motionless C<sub>60</sub> sample freely suspended by an elastic filament rotated

«spontaneously». The direction of the «spontaneous» rotation was changing with time. It is assumed that the observed phenomena are caused by the relaxation processes in the rotational subsystem of the molecular rotators of  $C_{60}$  and by the  $C_{60}$ -trapped magnetic flux and weakly attenuating eddy currents induced by the applied magnetic field in the sample.

PACS: **75.75.-c** Magnetic properties of nanostructures;  
76.60.Es Relaxation effects.

Keywords: fullerite  $C_{60}$ , magnetic phase, torsion vibration technique, trapped magnetic flux, molecular rotators.