

Спиновые солитоны в молекулярных магнетиках с хиральной структурой

Р. Б. Моргунов^{1)+*△}, В. Л. Бердинский⁺, М. В. Кирман^{2)*}, К. Иное[△], Ж. Кишине[□], И. Йошида[△], И. Танимото[△]

⁺Оренбургский государственный университет, 460018 Оренбург, Россия

* Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

[△]Hiroshima University, Graduated School of Science, 739-8526 Higashi Hiroshima, Japan

[□]Department of Physics, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, 804-8550 Kitakyushu, Japan

Поступила в редакцию 13 сентября 2006 г.

В спектрах электронного спинового резонанса ферримагнитных хиральных монокристаллов $[\text{Mn}\{(\text{R}/\text{S})\text{-pn}\}]_2$ $[\text{Mn}\{(\text{R}/\text{S})\text{-pn}\}_2(\text{H}_2\text{O})]$ $[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$, а также $[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}(\text{S})\text{-pnH}(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ обнаружены квазипериодические убывающие по амплитуде последовательности максимумов микроволнового поглощения в диапазоне температур 4–50 К. Теоретические оценки и ранее полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что взаимодействие Дзялошинского–Мори является главным фактором, определяющим хиральность спиновой плотности и существование солитонных решений для динамики спинов в этих кристаллах. Полученные экспериментальные зависимости расстояний между максимумами поглощения микроволновой мощности от величины постоянной составляющей магнитного поля спектрометра находятся в соответствии с теоретическими предсказаниями для спиновых солитонов в трехмерных 3D магнетиках и подчиняются иной закономерности в кристаллах с квазидвумерным 2D магнитным упорядочением.

PACS: 75.30.Fv, 75.50.Xx

Представления о спиновых солитонах – уединенных волнах спиновой плотности – развивались в течение длительного времени и нашли подтверждение в ряде экспериментов по пропусканию радиочастотных импульсов через тонкие магнитные пленки [1]. Природа этих приповерхностных спиновых солитонов связана с нелинейной зависимостью волнового вектора спиновых волн от частоты микроволнового магнитного поля. В настоящей работе получены экспериментальные доказательства существования иного типа солитонов, возникающих в объеме кристалла в результате конкуренции изотропного и антисимметричного обменных взаимодействий. В [2] теоретически рассмотрены основные характеристики спиновых солитонов в нецентросимметричных хиральных кристаллах, проявляющих обменное взаимодействие Дзялошинского–Мори. Косвенные экспериментальные свидетельства существования спиновых солитонов в виде температурных зависимостей ширины линии электронного спинового резонанса были недавно получены в [3] для квазидвумерных магнетиков, а также в [2], где в хиральных кристаллах наблюдали “зуб” на зависимости магнитного момента

образца от температуры в области перехода из парамагнитного в ферримагнитное состояние. Отметим, что упомянутые характеристики и их температурные зависимости чувствительны к большому количеству факторов и не могут служить доказательством существования спиновых солитонов. Поэтому цель настоящей работы заключалась в создании экспериментальных условий для обнаружения влияния спиновых солитонов на вид самих спектров электронного спинового резонанса в хиральных кристаллах, что могло бы быть прямым доказательством существования спиновых солитонов нового типа.

Методика. Монокристаллы $[\text{Mn}\{(\text{R}/\text{S})\text{-pn}\}]_2[\text{Mn}\{(\text{R}/\text{S})\text{-pn}\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ были получены в виде плоских игл желтого цвета (Yellow Needle или далее YN) в реакции $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ и (S)-1,2-диаминопропана дигидрохлорида ((S)-pn-2HCl) в молярном отношении 2:3:3 в смеси метанола с водой в аргонной атмосфере [4]. Рентгеноструктурный анализ гексагонального кристалла нового соединения выявил формирование трехмерной хиральной сетки (рис.1а). Четыре цианидные группы $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+}$ ионов координированы с Mn^{2+} ионами и формируют биметаллические геликоидальные петли с осью, параллельной кристаллографической оси *c*. В [5] были установлены

¹⁾e-mail: morgunov20062006@yandex.ru

²⁾К. Inoue, J. Kishine, Y. Yoshida, Y. Tanimoto.

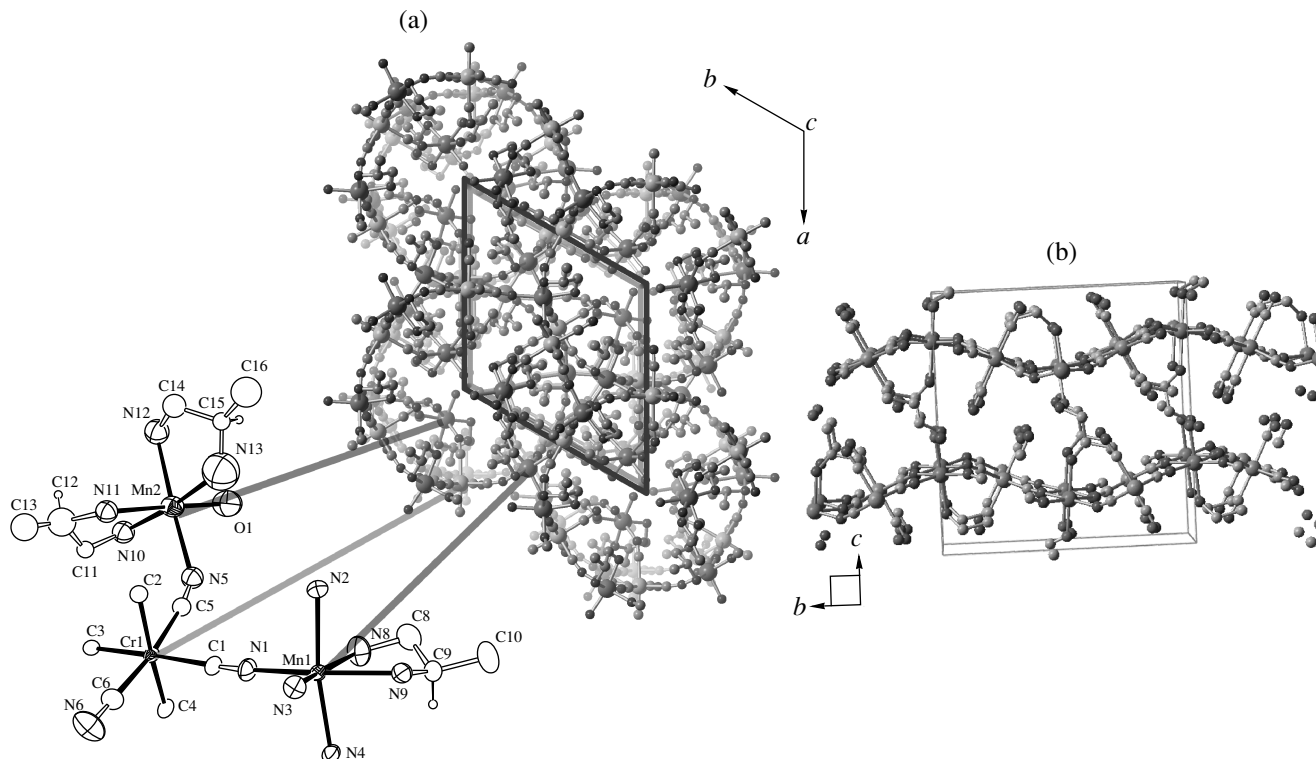


Рис.1. (а) – Структура кристаллов YN; (б) – YN, вид вдоль оси c

основные закономерности изменения спектров YN с температурой: переход в ферромагнитное состояние при $T < 53$ К, направление оси легкого намагничивания вдоль оси c , а также трехмерный характер магнитного упорядочения.

Процедура получения монокристаллов $[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}(\text{S})\text{-pnH}(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ (Green needle или далее GN), синтезированных на основе тех же комплексов, что и YN, подробно описана в [6]. Атомная структура GN показана на рис.1б. Магнитные характеристики ферромагнитного состояния GN (поле анизотропии 2500 Э, температура Кюри $T_c = 37$ К и т.п.) были получены нами в [7]. Важной особенностью этих кристаллов, отличающей их от YN, является квазидвумерная кристаллическая структура, которая, как показано в [7], приводит к двумерному магнитному упорядочению.

В экспериментах использовали спектрометр ЭПР X - и Q -диапазонов частоты микроволнового магнитного поля (~ 9.5 и 32 ГГц, соответственно) Bruker EMX с прямоугольным резонатором типа H_{102} , частотой модуляции 100 кГц и диапазоном развертки постоянного магнитного поля $B_0 = 0\text{--}1.5$ Тл. Диэлектрические прозрачные кристаллы помещали в пучность магнитной составляющей микроволнового поля. Добротность резонатора была постоянной в про-

цессе измерений $Q = 12000\text{--}13000$ при $T = 4$ К. Измеряемый сигнал магнитного резонанса был пропорционален первой производной мнимой части магнитной восприимчивости кристалла $d\chi/dH$. Температуру варьировали в диапазоне $T = 4\text{--}290$ К в криостате ESR900 Oxford Instruments. В диапазоне $4\text{--}10$ К температура в процессе записи спектров поддерживалась с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-3}$. Мощность СВЧ в резонаторе варьировалась в диапазоне $10^{-6}\text{--}10^{-1}$ Вт и в большинстве экспериментов составляла 10^{-4} Вт. Специальные меры предосторожности были предприняты для контроля частоты микроволнового поля, которая поддерживалась с помощью АПЧ постоянной, измерялась электронным частотомером с периодом 0.5 с, и в процессе измерений ее колебания не превышали 10^{-6} от основной частоты спектрометра, в том числе при попадании в условия резонанса. Исследуемый образец запаивали в кварцевой ампуле, наполненной аргоном. В качестве калибровочного образца использовали парамагнитный образец DPPH (α' -diphenyl- β -picryl hydrazyl), который, как известно, позволяет точно определить g -фактор исследуемого образца и частоту спектрометра. Магнитная восприимчивость калибровочного образца, подсчитанная двукратным интегрированием его спектра ЭПР, была нормирована на величину χ , полученную с помощью СКВИД

магнетометра. Это позволяло скорректировать отклонения зависимости $\chi(T)$ в DPPH от чисто парамагнитного поведения и учесть эти поправки при получении температурных зависимостей сигнала магнитного резонанса для исследуемых кристаллов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Спектр электронного спинового резонанса кристаллов YN в X-диапазоне микроволн при ориентации магнитного поля вдоль оси образца с представлял собой последовательность резонансных линий убывающей амплитуды при $T = 4$ К и более высоких температурах вплоть до $T_c = 53$ К (рис.2). Этот

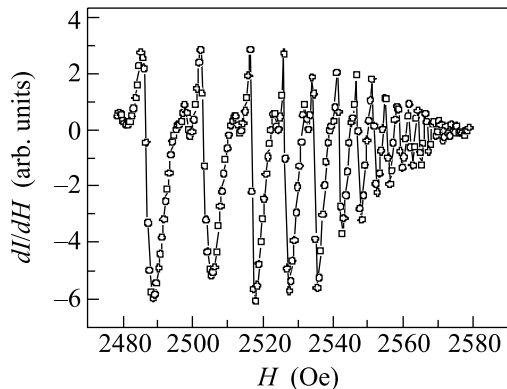


Рис.2. Спектр электронного спинового резонанса кристаллов YN, записанный в X-диапазоне при 4 К в ориентации постоянного магнитного поля спектрометра вдоль легкой оси намагничивания кристалла c

спектр не зависел от скорости развертки магнитного поля и хорошо воспроизводился при повторных измерениях на одном и том же или на разных образцах в виде последовательности 20–40 линий лоренцевой формы. Спектр ферромагнитного резонанса, который должен был бы иметь место в этих кристаллах, не может содержать так много линий. Поэтому их объяснение требует рассмотрения условий для другого вида резонанса.

В [2] было показано, что в кристаллах, в которых отсутствует центр инверсии, может наблюдаться конкуренция двух видов взаимодействий между спинами: изотропного обмена и антисимметричного взаимодействия Дзялошинского–Мори. Эти взаимодействия оказываются конкурентами в спингамильтониане:

$$\mathcal{H} = -J \sum_n S_n \cdot S_{n+1} + D \cdot \sum_n S_n \cdot S_{n+1} - 2\mu_B H \sum_n S_n^x,$$

где J – обменный интеграл, D – коэффициент Дзялошинского–Мори, S_n – n -й спин в витке спирали, μ_B – магнетон Бора. Перечисленные три фактора

приводят к формированию хиральной спиновой ориентации в кристаллах в виде спиралеобразного распределения спиновой плотности (рис.1).

Решение задачи о равновесной ориентации спинов в такой системе показывает [2], что при соотношении между D и J , лежащем в определенном диапазоне, в постоянном магнитном поле имеются солитонные решения для пространственного распределения спиновой плотности. Энергия солитона E прямо пропорциональна шагу спиновой спирали L , зависящему от магнитного поля в соответствии с формулой

$$L = \frac{4kK(k)}{\sqrt{\beta}} = 4kK(k) \sqrt{\frac{JS}{H}} \sim 4kK(k) \sqrt{\frac{JS}{H}},$$

где S – величина спина, H – напряженность магнитного поля, k – волновой вектор, $K(k)$ – эллиптический интеграл первого рода, зависящий от ориентации спинов по отношению к полю анизотропии [2]. Предполагая, что энергия микроволнового кванта в резонаторе спектрометра $h\nu = \mu g H_{\text{res}}$ может резонансно совпадать с энергией образования спинового солитона, при постоянной частоте ν можно ожидать, что интервал между резонансными максимумами в наших экспериментах, $\Delta H = H_{\text{res},i+1} - H_{\text{res},i}$, будет обратно пропорционален корню квадратному из величины поля $\Delta H \sim 1/H^{0.5}$.

Для проверки этого предположения были найдены расстояния между соседними резонансными максимумами и построены как функция магнитного поля, значение которого H принималось равным средне-

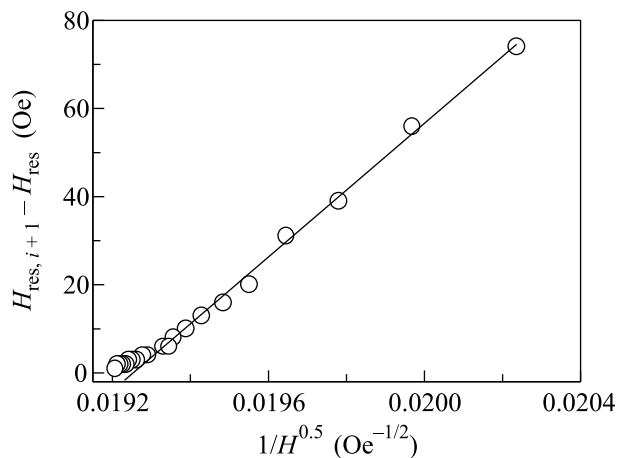


Рис.3. Зависимость интервала между соседними резонансными максимумами $\Delta H = H_{\text{res},i+1} - H_{\text{res},i}$ от магнитного поля H в кристалле YN в ориентации постоянного магнитного поля спектрометра вдоль легкой оси c намагничивания кристалла при 4 К в X-диапазоне

му значению соседних резонансных полей $(H_{\text{res},i+1} + H_{\text{res},i})/2$. Из рис.3 видно, что экспериментальная

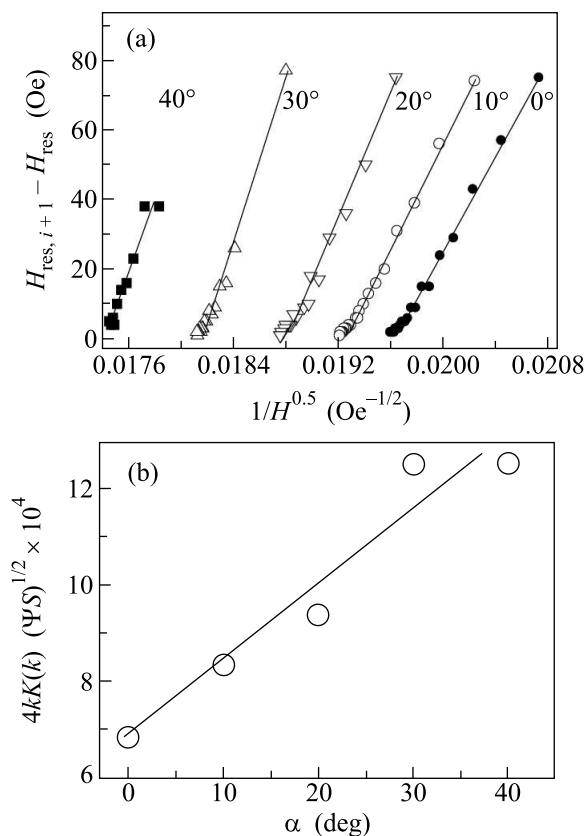


Рис.4. (а) Зависимости интервала между соседними резонансными максимумами $\Delta H = H_{\text{res},i+1} - H_{\text{res}}$ от магнитного поля H при нескольких углах между постоянным магнитным полем спектрометра по отношению к оси легкой намагничивания кристалла YN при 4 К. (б) Угловая зависимость параметра $4kK(k)(\Psi S)^{1/2}$, пропорционального наклону прямой $\Delta H(1/H^{0.5})$ в кристаллах YN (см. текст)

зависимость $\Delta H(1/H^{0.5})$ при ориентации магнитного поля вдоль легкой оси c кристалла YN с хорошей точностью является прямой линией, немного отклоняясь от нее лишь в области сильных магнитных полей. Это отклонение объясняется тем, что интервал между максимумами в сильных полях становился меньше их ширины и поэтому справедливость примененного анализа могла бы быть приемлемой только в случае разложения спектра на 30–40 лоренцевых линий.

Последовательность затухающих резонансных линий наблюдалась в интервале углов α между осью c легкой намагниченности и внешним магнитным полем от -50° до 50° в кристаллах YN . При этом наклон зависимости $\Delta H(1/H^{0.5})$ к горизонтальной оси H увеличивался по мере увеличения α с постепенным уменьшением амплитуды резонансных максимумов вплоть до полного исчезновения всей после-

довательности. На рис.4а показано несколько зависимостей $\Delta H(1/H^{0.5})$ при различных углах α для кристаллов YN . На рис.4б приведена зависимость наклона зависимости $\Delta H(1/H^{0.5})$ к оси H , пропорционального квадратному корню из величины $\Psi S/H$, где $\Psi = (J^2 + D^2)^{1/2}$, от угла α .

Температурная зависимость спектра электронного спинового резонанса кристаллов YN показана на рис.5 в области температур, в которой образец яв-

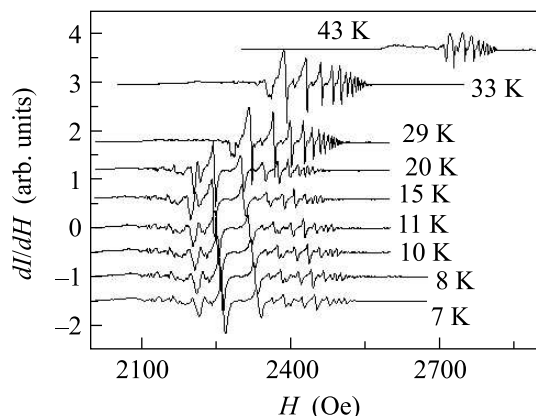


Рис.5. Спектры электронного спинового резонанса кристаллов YN при различных температурах, при которых кристалл находится в ферримагнитном состоянии. Спектры записаны в ориентации постоянного магнитного поля спектрометра вдоль легкой оси c намагничивания кристалла в X -диапазоне

ляется ферримагнитным. При более высоких температурах (выше $T_c = 53 \text{ K}$) спектр вырождается в одиночную линию лоренцевой формы (на рисунке отсутствует). Описанный выше анализ показал, что наклон зависимости $\Delta H(1/H^{0.5})$ пределах точности экспериментов практически не зависит от температуры, что вполне может быть связано с весьма слабой его зависимостью $\sim (T - T_c)^{1/4}$, предсказанной теоретически [2]. Таким образом, полученные спектры электронного спинового резонанса удовлетворяют условиям возбуждения спиновых солитонов микроволновым полем. Это является экспериментальным свидетельством существования спиновых солитонов в объеме ферримагнитных кристаллов.

Спектры электронного спинового резонанса кристаллов GN были получены в Q -диапазоне частот микроволнового поля. В кристаллах GN при произвольной ориентации образца в магнитном поле наблюдается весьма сложная последовательность максимумов различной амплитуды, так что спектр кажется набором хаотичных резонансных линий [7]. Однако в определенных ориентациях обнаруживается сочетание двух последовательностей резонансных ли-

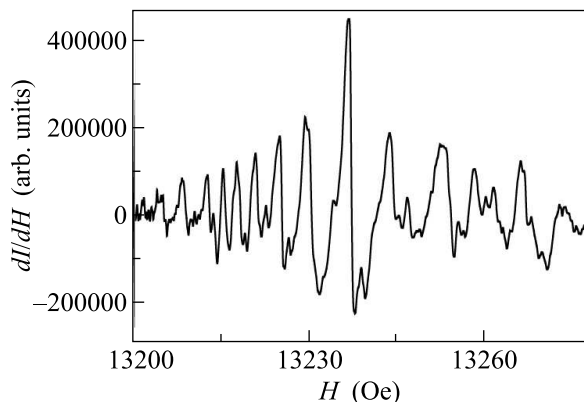


Рис. 6. Спектр электронного спинового резонанса кристаллов GN, записанный в Q – диапазоне при 4 К в ориентации постоянного магнитного поля спектрометра под углом 22° к легкой оси c намагничивания кристалла

ний, затухающих как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения магнитного поля (рис.6). По-видимому, смешивание резонансных линий двух последовательностей создает впечатление беспорядка амплитуд в спектрах, записанных при произвольных ориентациях кристаллов GN в магнитном поле. Главное отличие GN от YN заключается в двумерном характере обменного взаимодействия в слоях. Можно предполагать, что именно этот фактор является главным для качественных изменений спектров спин-солитонного резонанса в GN по сравнению с YN.

Выводы. Обнаружен новый вид электронного спинового резонанса в объеме кристаллов – спин-солитонный резонанс. Возможность его наблюдения в кристаллах свидетельствует о существовании ново-

го типа магнитных возбуждений, которые по феноменологическим признакам являются объемным аналогом спин-волнового резонанса и спиновых солитонов в тонких пленках. Физическая природа спиновых солитонов в хиральных магнетиках, в отличие от тонких пленок, связана с наличием антисимметричного взаимодействия Дзялошинского–Мори. Обнаружены различия в закономерностях резонансного возбуждения спиновых солитонов микроволновым магнитным полем в двумерных и трехмерных ферромагнетиках.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (# 04-02-17576), Japanese Society for the Promotion of Science (# P 05388), гранта Президента РФ (# МД-6378.2006.2), а также Фонда содействия отечественной науке.

1. A. M. Kosevich, B. A. Ivanov, and A. S. Kovalev, *Phys. Rep.* **194**, 117 (1990).
2. J. Kishine, K. Inoue, and Y. Yoshida, *Prog. Theoret. Phys., Supplement* **159**, 82 (2005); <http://ptp.ipap.ip/link?PTPS/159/82>.
3. S. A. Zvyagin, A. K. Kolezhuk, J. Krzystek et al., *Phys. Rev. Letters* **95**, 017207 (2005).
4. K. Inoue, H. Imai, S. Prasanna et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **113**, 4372 (2001).
5. Р. Б. Моргунов, М. В. Кирман, К. Inoue и др., *Химическая физика* № 2, 123 (2007).
6. K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **115**, 4958 (2003).
7. И. В. Блохин, А. С. Маркосян, Р. Б. Моргунов и др., *ФТТ* **47**, 2106 (2005).