

Стохастические скачки намагниченности в молекулярном магнетике $[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}]_2[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$

М. В. Кирман⁺, А. Д. Таланцев⁺, О. В. Коплак⁺, Р. Б. Моргунов^{+*1)}

⁺ Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черногловка, Россия

^{*} Московский государственный гуманитарный университет им. Шолохова, 109202 Москва, Россия

Поступила в редакцию 3 февраля 2015 г.

Сообщается о наблюдении серий стохастических скачков магнитного момента (до 5 отдельных скачков), которые возникают при размагничивании монокристаллов молекулярного магнетика $[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}]_2[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ в узкой области магнитных полей, близких к коэрцитивной силе ($H_c = 7.5 \text{ Э}$). С ростом температуры уменьшается стартовое магнитное поле, при котором возникают скачки намагниченности.

DOI: 10.7868/S0370274X15060089

1. Введение. Молекулярные магнетики представляют собой новый класс магнитов, в которых типы магнитного упорядочения и закономерности намагничивания могут существенно отличаться от классических магнитов. Это объясняется тем, что спиновый химический дизайн позволяет регулировать вклады различных типов обменных взаимодействий, изменять обменные каналы, обеспеченные цепочками немагнитных органических атомов, а также структурные параметры соединений. Во многих случаях металлоорганические магнетики представляют собой совершенные монокристаллы с необычными сочетаниями различных типов магнитной анизотропии и значительной долей несимметричного обменного взаимодействия Дзьялошинского–Мория. Эти взаимодействия, а также необычайно большой период решетки (обычно несколько десятков ангстрем) приводят к возникновению различных нелинейных спиновых возбуждений нового типа, не встречавшихся ранее в металлах и интерметаллидах. В магнитохиральных металлоорганических кристаллах $[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}]_2[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$, исследуемых в этой работе, и в сходных образцах ранее был обнаружен ряд явлений, обусловленных нелинейными спиновыми возбуждениями: необычные температурные зависимости намагниченности [1], наличие третьей гармоники намагниченности в переменном магнитном поле [2], генерация нелинейных спиновых возбуждений микроволновым магнитным полем [3], бистабильность ферромагнитного резонанса, достигаемая при аномально низкой мощности микроволновой накачки [4],

пайерлсовская динамика доменных стенок [5]. Богатство проявлений нелинейной спиновой динамики кристаллов в их магнитных свойствах имеет место и в других типах хиральных молекулярных магнетиков [6–8]. Эти факты привлекают теоретиков, поскольку выглядят многообещающе с точки зрения развития новых фундаментальных представлений в области магнетизма (в частности) и в области физики нелинейных явлений (в широком смысле). На основе вышеупомянутых экспериментальных данных в серии работ [9–11] была разработана теория спиновых хиральных солитонов. В частности, теоретически были предсказаны скачки намагниченности, обусловленные резкой сверткой несоизмеримой магнитной фазы при достижении магнитным полем значений, нарушающих баланс гейзенберговского и антисимметричного вкладов в обменное взаимодействие [12]. Отметим, что скачки намагниченности солитонной и иной природы (например, скачки Баркгаузена) также никогда ранее не наблюдались в молекулярных магнетиках, хотя простые оценки [5] и предварительные эксперименты показывают, что динамика доменных стенок в них также существенно отличается от классических предсказаний, а ее исследование представляет существенный интерес. Поэтому цель настоящей работы заключалась в создании экспериментальных условий, позволяющих наблюдать прерывистое скачкообразное намагничивание металлоорганического магнетика $[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}]_2[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$.

2. Образцы и методика экспериментов.

Синтез и рентгеноструктурный анализ магнитохиральных кристаллов $[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}]_2[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ подробно описаны в [1]. Для

¹⁾ e-mail: morgunov2005@yandex.ru

измерения магнитного момента M образцов использовался SQUID магнетометр MPMS 5XL Quantum Design. Монокристалл в виде пластинки размерами $\sim 1.5 \times 0.5 \times 0.1 \text{ мм}^3$ был ориентирован осью легкого намагничивания (длинной стороной, совпадающей с кристаллографическим направлением c) вдоль поля магнетометра. В режиме постоянного магнитного поля $H = (0-50) \text{ кЭ}$ была проведена серия измерений $M(H)$ с различным шагом сканирования по полю, $\Delta H = (2-0.2) \text{ Э}$. Уменьшение развертки магнитного поля позволяло провести детальное измерение магнитного момента: 125 точек на интервал поля 5–30 Э. Время измерения магнитного момента составляло 10 с. Допустимая погрешность измерений магнитного момента равнялась $\sim 10^{-7}$ СГСМ ед. Измерения проводились в диапазоне температур $T = (2-50) \text{ К}$, при которых образец находился в магнитоупорядоченном ферримагнитном состоянии (температура Кюри 53 К). В процессе измерения температура образца поддерживалась с точностью 0.1 К. До начала измерений образец был охлажден в нулевом магнитном поле.

3. Экспериментальные результаты. Для исследуемых образцов были получены петли гистерезиса при температуре ниже температуры Кюри: $T < 53 \text{ К}$ (рис. 1). Магнитное поле прикладывалось

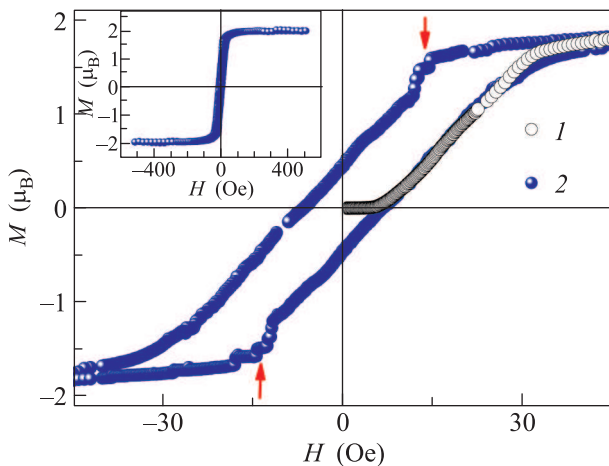


Рис. 1. Кривая начального намагничивания (1) и петля гистерезиса при 2 К (2). Стрелками показаны магнитные поля, при которых стартуют серии скачков намагниченности. На вставке – петля гистерезиса полностью

вдоль легкой оси намагничивания. Магнитный момент ферримагнитного образца в насыщении M_s соответствовал антипараллельной ориентации спинов ионов Mn^{2+} ($S_1 = 5/2$) и ионов Cr^{3+} ($S_2 = 3/2$): $M_s = g \mu_B (S_1 - S_2) = 2 \mu_B$, где μ_B – магнетон Бора), g – g -фактор. Коэрцитивная сила составляла $H_c = 7.5 \text{ Э}$ при 2 К.

На кривой размагничивания наблюдались скачки магнитного момента в узком диапазоне магнитных полей (рис. 1 и 2а). Такие скачки устойчиво воспроизводятся только при размагничивании образца и отсутствуют при намагничивании (рис. 2). Нам не

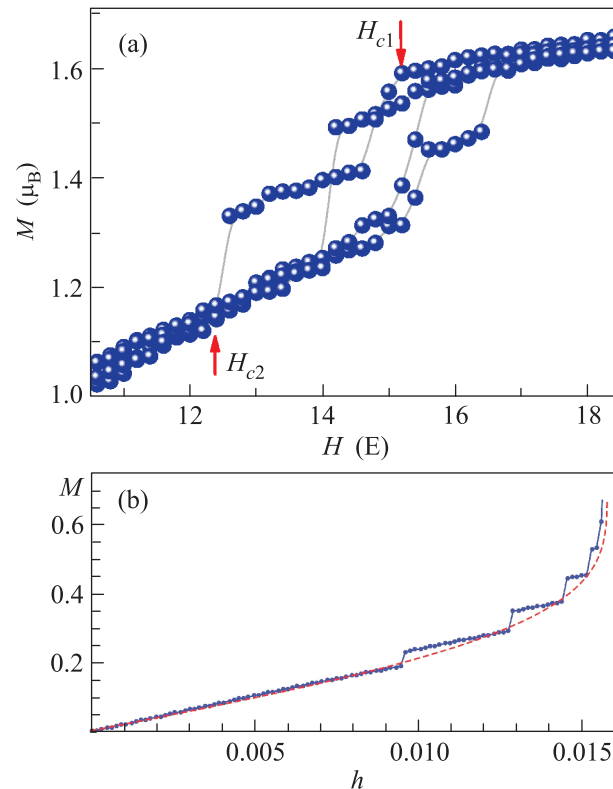


Рис. 2. (а) – Кривые размагничивания при температуре 8 К. До начала измерений образец был намагничен до насыщения ($M_s = 2 \mu_B$). Стрелками показаны критические значения магнитных полей, при которых начинается (H_{c1}) и заканчивается (H_{c2}) серия скачков магнитного момента. (б) – Кривая намагничивания, полученная в результате численного расчета для количества состояний с минимумом энергии $N = 410$ в хиральной гелимагнетике, имеющем конечные размеры и параметр $D/J = 0.16$ [12]

удалось обнаружить зависимости числа, длительности или величины скачков от какого-либо параметра: скачки были стохастическими. При многократном прохождении кривой размагничивания удается различать от 1 до 5 скачков. Наименьшие скачки намагниченности составляли $\Delta M_{\min} = (0.01-0.05)M_s$, а наибольшие – $\Delta M_{\max} = (0.1-0.15)M_s$. Средняя величина скачка $\sim 0.08M_s$. Учитывая, что время измерения магнитного момента в магнетометре было довольно продолжительным (10 с), можно предполагать, что регистрируемые нами крупные скачки являются огибающими большого числа более мелких

событий, недоступных для обнаружения в рамках данной методики по причине большого значения постоянной времени измерения.

В качестве параметров, характеризующих прерывистое размагничивание, были выбраны значения магнитного поля, при которых начинается (H_{c1}) и заканчивается (H_{c2}) серия скачков. Повышение температуры приводит к уменьшению магнитного поля (H_{c1}), при котором происходит первый в серии скачок магнитного момента (рис. 3 и 4). Какой-либо за-

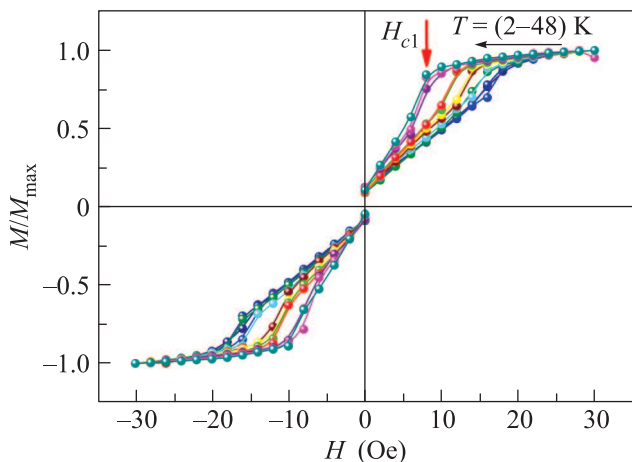


Рис. 3. Кривые размагничивания при температурах 2–48 К. Перед измерением образец был намагничен до насыщения ($M_s = 2\mu_B$). При критическом значении H_{c1} магнитного поля начинается скачкообразное изменение магнитного момента

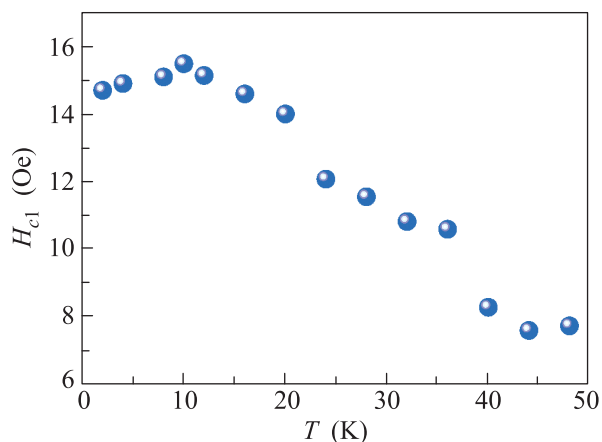


Рис. 4. Температурная зависимость величины критического магнитного поля H_{c1} при котором начинается скачкообразное изменение магнитного момента

висимости для поля H_{c2} от температуры и других параметров эксперимента обнаружено не было.

4. Обсуждение. Средний объем образца ΔV , вовлеченный в каждый скачок намагниченности, можно оценить из простого соотношения:

$$\Delta V = \frac{\Delta M \cdot m}{2M_s \cdot \rho}, \quad (1)$$

где m и ρ – масса и плотность образца соответственно. Эта оценка дает $\Delta V = 0.04V = 0.003 \text{ мм}^3$, т.е. несколько процентов от образца в среднем вовлечено в формирование скачка.

В литературе обсуждается два типа нелинейных спиновых возбуждений в хиральных молекулярных магнетиках: доменные стенки [5] и хиральные спиновые солитоны [3]. Рассмотрим возможность реализации скачков намагниченности при эволюции в магнитном поле каждого из этих объектов. Из [13] известно, что на кривых намагничивания и размагничивания могут наблюдаться скачкообразные (необратимые) изменения магнитного момента – скачки Баркгаузена. Причины скачков Баркгаузена могут заключаться в следующем:

- 1) при критическом значении внешнего магнитного поля происходит необратимое смещение границы между доменами (доменной стенки), преодолевающей неоднородности, внутренние напряжения, изменение градиента поверхностной плотности энергии и т.п.;
- 2) при малой толщине граничной стенки (порядка нескольких ангстрем) происходят распад монодоменного состояния и зародышеобразование (зарождение новых доменов);
- 3) происходит смыкание доменных границ.

Как правило, скачок Баркгаузена (ΔM) захватывает значительно меньшую область ΔV , чем область спонтанной намагниченности, занимаемая одним доменом. Средняя длительность скачков Баркгаузена составляет $\sim 10^{-4} \text{ с} \ll 10 \text{ с}$.

Хотя скачки магнитного момента, так же как и скачки Баркгаузена, начинаются и заканчиваются при определенном значении напряженности магнитного поля, а соответствующая им область магнитных полей близка к коэрцитивной силе при 2 К, полученные результаты затруднительно объяснить скачками Баркгаузена по следующим причинам:

- 1) длительность и величина скачка магнитного момента значительно превышают характерные значения для скачков Баркгаузена, известные из литературы;
- 2) с повышением температуры интервал магнитных полей, в котором наблюдаются скачки, сдвигается сильнее, чем коэрцитивная сила;

3) наблюдаемые нами скачки происходят только при размагничивании образца, в то время как скачки Баркгаузена обычно наблюдаются независимо от направления развертки магнитного поля.

Другой причиной скачков намагниченности может быть переход из соразмерной в несоизмерную магнитную фазу, который сопровождается образованием хиральной спин-солитонной решетки [12]. Гамильтониан H_s для таких систем включает взаимодействие Дзялошинского–Мория с обменным интегралом D , симметричное обменное взаимодействие Гейзенберга с обменным интегралом J и зеемановскую энергию во внешнем магнитном поле H :

$$H_s = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j + D \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \times S_j - 2\mu_B H \sum_i S_i. \quad (2)$$

При условии $D/J \neq 0$ основное состояние системы характеризуется волновым числом модулированной структуры $Q_0 = \arctg(D/J)$. Включение внешнего магнитного поля приводит к образованию хиральной солитонной структуры. Численный расчет [12] показал, что магнитное поле приводит к образованию n солитонных решеток разного периода $L_n = N/n$, где N – число допустимых фазовых углов φ_i ($i = 0-N$) между спинами в решетках. Так как система может характеризоваться набором состояний с локальным минимумом энергии, а каждому состоянию соответствует определенное число N , при достижении критического значения магнитного поля может происходить переход между этими состояниями. Такие переходы можно наблюдать в виде ступенек на полевой зависимости намагниченности. Авторы [12] представили численный расчет кривой намагничивания для классического хирального гелимагнетика, имеющего конечные размеры (рис. 2b). Кривая намагничивания $M(h)$ состоит из n ступенек, которые образуются при скачкообразном переходе между кривой намагничивания $n-1$ и кривой n :

$$M = \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N \cos \varphi_i, \quad (3)$$

где фазовый угол $\varphi_i = -2\pi ni/N$, $h = g\mu_B H_x/JS$, g – g -фактор, μ_B – магнетон Бора, H_x – магнитное поле. Максимальное число n_{\max} определяется числом N и волновым числом модулированной структуры Q_0 в нулевом магнитном поле ($H = 0$): $n_{\max} = [NQ_0/2\pi]$. Для классического хирального одноосного гелимагнетика $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$, имеющего конечные размеры и параметр $D_z/J = 0.16$ ($Q_0 = 0.1587$), для $N = 410$ авторы [12] получили число скачков $n_{\max} = 10$.

В случае наших кристаллов известное из предыдущих работ значение $D/J = 0.05$ [14] приводит к

параметру $Q_0 = 0.04996$, который при $N = 410$ дает число скачков $n_{\max} = 3$, близкое к наблюдаемому в наших опытах (рис. 2a). Сравнение теоретических предсказаний (рис. 2b) с экспериментальными данными (рис. 2a) обнаруживает качественное сходство. По сравнению с $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ в наших экспериментах число ступенек оказывается меньше, а период модулированной структуры – больше при прочих равных параметрах. Таким образом, возникновение скачков намагниченности можно объяснить в рамках спин-солитонной модели.

5. Выводы. В монокристаллах магнитохиральных металл–органических магнетиков $[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}]_2[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ обнаружены стохастические скачки размагничивания, возникающие в узкой области магнитных полей, близких к коэрцитивной силе. При повышении температуры эта область смещается в слабые поля значительно быстрее коэрцитивной силы. Физическая природа обнаруженных скачков может быть объяснена в рамках предложенной ранее модели спин-солитонной хиральной решетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ # 14-02-31022 мол_a, и 15-02-05149.

1. J. Kishine, K. Inoue, and Y. Yoshida, Prog. Theor. Phys. Suppl. **159**, 82 (2005).
2. K. Inoue, H. Imai, P. S. Ghalsasi, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Okawa, and J. V. Yakhmi, Angew. Chem. Int. Ed. **40**, 4242 (2001).
3. R. B. Morgunov, M. V. Kirman, K. Inoue, Y. Tanimoto, J. Kishine, A. S. Ovchinnikov, and O. Kazakova, Phys. Rev. B **77**, 184 419 (2008).
4. R. B. Morgunov, F. B. Mushenok, and O. Kazakova, Phys. Rev. B **82**, 134439 (2010).
5. F. Mushenok, O. Koplak, and R. Morgunov, Eur. Phys. J. B **84**, 219 (2011).
6. M. Mito, K. Iriguchi, H. Deguchi, J. Kishine, K. Kikuchi, H. Ohsumi, Y. Yoshida, and K. Inoue, Phys. Rev. B **79**, 012406 (2009).
7. M. Mito, T. Nagano, K. Tsuruta, H. Deguchi, S. Takagi, J. Kishine, Y. Yoshida, and K. Inoue, J. Appl. Phys. **114**, 133901 (2013).
8. Y. Numata and R. Inoue, Chem. Lett. **36**, 534 (2007).
9. J. Kishine and A. S. Ovchinnikov, Phys. Rev. B **79**, 220405 (2009).
10. A. B. Borisov, J. Kishine, I. G. Bostrem, and A. S. Ovchinnikov, Phys. Rev. B **79**, 134436 (2009).
11. J. Kishine, I. G. Bostrem, A. S. Ovchinnikov, and V. E. Sinitsyn, Phys. Rev. B **86**, 214426 (2012).
12. J. Kishine, I. G. Bostrem, A. S. Ovchinnikov, and V. E. Sinitsyn, Phys. Rev. B **89**, 014419 (2014).
13. В. М. Рудяк, УФН **101**, 429 (1970).
14. J. Kishine, K. Inoue, and K. Kikuchi, JMMM **310**, 1386 (2007).