

Мультиферроик на основе металлоорганических димеров с эффектом Дзялошинского–Мория

А. И. Александров¹⁾, И. А. Александров, В. Г. Шевченко

Институт синтетических полимерных материалов им. Ениколопова РАН, 117393 Москва, Россия

Поступила в редакцию 6 сентября 2016 г.

После переработки 14 сентября 2016 г.

Обнаружен магнитноэлектрический эффект при комнатной температуре в полимерном композите – полистирол–металлоорганические димеры марганца с лигандами из пространственно затрудненного фенола. Показано, что данные металлоорганические димеры марганца реализуют взаимодействие Дзялошинского–Мория и обладают слабым ферромагнетизмом. Высказано предположение, что на основе подобных молекулярных структур можно реализовать создание нового класса высокотемпературных мультиферроиков.

DOI: 10.7868/S0370274X16200091

Явление слабого ферромагнетизма (СФМ) экспериментально установлено Л. Неелем для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в 1949 г. [1]. Для карбонатов MnCO_3 и CoCO_3 подобный эффект установлен А.С. Боровиком-Романовым и М.П. Орловой в 1956 г. [2]. Термодинамическая теория этого явления разработана И.Е. Дзялошинским в 1957–1958 гг. [3, 4], а микроскопическая теория разработана Т. Мория в 1960 гг. [5]. За этим явлением прочно закрепилось название взаимодействие Дзялошинского–Мория. В 1959–1961 гг., на основе представлений о явлении СФМ было теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что вещества, обладающие СФМ, могут проявлять магнитноэлектрический (МЭ) эффект [6–8]. Позднее было установлено, что в кристаллах с СФМ наблюдается как линейный, так и нелинейный МЭ эффект, которые наиболее удобно наблюдать в динамическом режиме, прикладывая к исследуемому веществу переменные поля E или H с различной частотой [8]. При этом можно одновременно с переменным полем прикладывать к веществу и постоянные магнитное (H_0) или электрическое (E_0) поле. За веществами, проявляющими прямой и обратный МЭ эффект, закрепился термин мультиферроики. Наиболее интенсивно мультиферроики исследуются в последнее десятилетие, поскольку считается, что они найдут применение в электронике, создании магнитной памяти, сенсорной технике [9, 10]. Некоторые из обнаруженных материалов проявляют МЭ свойства при комнатных температурах и в достаточно низких магнитных полях (от 0 до 600 мТл). Однако, к настоящему

времени известны единичные работы, где описаны мультиферроики на основе органических и элементорганических соединений [10]. Композиционные материалы на основе полимерной матрицы и элементорганических кластеров до настоящего времени никем не исследовались.

Ранее с участием авторов данной работы был реализован механохимический синтез координационного полимера, содержащего металлоорганические димеры $\text{Nb(IV)}\cdot\text{O}\cdot\text{Nb(IV)}$ [11, 12]. Было установлено, что данные металлоорганические димеры обладают электрическим диполь-дипольным и магнитным обменным (скалярным и векторным) взаимодействиями, т.е. реализуют взаимодействие Дзялошинского–Мория и, соответственно, обладают СФМ. Именно поэтому в данной работе был впервые проведен синтез полимерного композита на основе металлоорганических димеров марганца, обладающих СФМ (СФМ димеров марганца), в котором установлена возможность реализации мультиферроидных свойств.

Для синтеза композиционного материала были использованы следующие исходные вещества: PS – полистирол ПСЭ-1 ($M_w \sim 89250$) – polystyrene PSE-1; $\text{Mn}(\text{acac})_3$ – ацетилацетонат марганца – manganese (III) acetylacetonate – $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$; Q – 3,6-ди-трет-бутил-хинон – 3,6-di-tert-butyl-quinone; QH_2 – 3,6-ди-трет-бутил-пирокатехин – 3,6-di-tert-butyl-catechol. Исходная смесь PS + $\text{Mn}(\text{acac})_3$ + Q + QH_2 перемешивалась в присутствии незначительного количества ацетона в течение 10 мин в механической агатовой ступке Palverizetta 0. Полученный продукт проходил ступенчатую тер-

¹⁾e-mail: alivaleksandr@mail.ru

мическую обработку: вначале при 165 °С (чтобы удалить ацетил-ацетонатные лиганды у $\text{Mn}(\text{acac})_3$), а затем проводилось термопрессование при 180 °С. Оба режима длились по 30 мин.

Смесь ($\text{Mn}(\text{acac})_3 + \text{Q} + \text{QH}_2$) бралась в стехиометрическом количестве, чтобы конечный продукт после термического удаления ацетил-ацетонатных лигандов у $\text{Mn}(\text{acac})_3$ и протекания реакции $\text{Q} + \text{QH}_2 \rightarrow 2\text{QH}$ представлял собой комплексы $\text{Mn}(\text{QH})_2$, и чтобы в PS матрице этих комплексов было 2×10^{20} в см^3 композита.

Методом ЭПР было установлено, что химическое превращение смеси ($\text{Mn}(\text{acac})_3 + \text{Q} + \text{QH}_2$) в $\text{Mn}(\text{QH})_2$ проходит на 100 % в пределах ошибки измерения. Определение проводилось по спектрам ЭПР, снятым с помощью ЭПР-спектрометра Bruker EMX. Спектры ЭПР конечного композита, снятые при комнатной температуре (RT) и при 77 К, представлены на рис. 1 (спектры 1 и 3). Компьютерное моделиро-

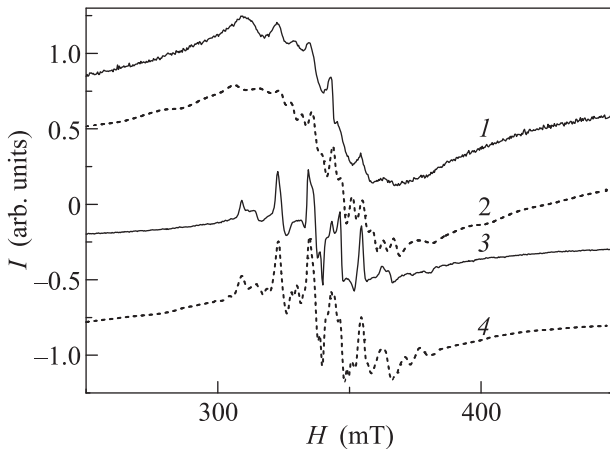


Рис. 1. Спектры ЭПР комплексов марганца в полистирольной матрице, снятые при комнатной температуре (RT) и при 77 К (1 и 3) и их теоретические анаморфозы (2 и 4)

вание спектров ЭПР, снятых при RT и 77 К, показывает, что они не могут относиться к единичному иону марганца. Эти спектры можно отнести только к металлоорганическим СФМ димерам марганца, обладающим суммарным спином $S = 1$ и реализующим взаимодействие Дзялошинского–Мория. Гамильтониан, описывающий спектры ЭПР подобных парамагнитных центров, может быть представлен в следующем общем виде:

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_a \cdot \mathbf{S}_a + \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_b \cdot \mathbf{S}_b + D \mathbf{S}_a \cdot \mathbf{S}_b - \\ & - 3D S_{az} S_{bz} + E(S_{ax} S_{bx} - S_{ay} S_{by}) + J \mathbf{S}_a \cdot \mathbf{S}_b + \\ & + \mathbf{G} \cdot [\mathbf{S}_a \times \mathbf{S}_b] + \mathbf{I}_a \cdot \mathbf{A}_a \cdot \mathbf{S}_a + \mathbf{I}_b \cdot \mathbf{A}_b \cdot \mathbf{S}_b, \end{aligned} \quad (1)$$

где μ_B – магнетон Бора, \mathbf{B} – вектор внешнего магнитного поля, \mathbf{g} – тензор g -фактора, \mathbf{S} – оператор электронного спина, D и E – константы электронного диполь-дипольного взаимодействия, J – константа скалярного обменного взаимодействия. Вектору G (направленному по оси z , если спины \mathbf{S}_a и \mathbf{S}_b лежат в плоскости xy) соответствует скалярная величина G – величина анизотропного обменного взаимодействия, \mathbf{I} – оператор ядерного спина, \mathbf{A} – тензор электрон-ядерного сверхтонкого взаимодействия. Теоретический расчет спектра ЭПР основывается на решении квантового релаксационного уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{d(M_{mn})}{dt} = & \sum_k [(v_{mk}^+ + iH_{mk})(M_{kn} - M_{mn}) + \\ & + (v_{kn}^- - iH_{kn})(M_{mk} - M_{mn}) + \\ & + \left[i \sum_k (H_{mk} - H_{kn}) - v_{mn}^0 \right] M_{mn}], \end{aligned} \quad (2)$$

где M_{mn} – матричные элементы оператора импульса, H_{mn} – матричные элементы оператора спин Гамильтониана, v_{mk}^\pm – эмпирические частоты релаксации между спиновыми энергетическими уровнями m и n , v_{mk}^0 – внутренняя ширина спиновых переходов. Численные значения этих параметров могут быть найдены путем сравнения экспериментального спектра и теоретического спектра ЭПР для системы двух неспаренных электронов. Кроме того, должен быть выбран набор из четырех спиновых функций ψ , которые являются собственными функциями оператора спин Гамильтониана и обозначают четыре возможные комбинации для взаимной ориентации двух электронных спинов:

$$\psi_1 = \alpha\alpha, \quad \psi_2 = \alpha\beta, \quad \psi_3 = \beta\alpha, \quad \psi_4 = \beta\beta.$$

Соответственно, индексы k, m, n принимают значения от 1 до 4 в уравнении релаксации (2). Теоретический спектр ЭПР может быть представлен в виде:

$$F(B) = \int_0^\infty \left[\sum_{m,n} \{M_{mn}(0)M_{mn}(t)\} \right] e^{-i\gamma_e B t} dt,$$

где γ_e – электронное гиромагнитное отношение, а B – численное значение внешнего магнитного поля.

Наилучшее совпадение теоретических спектров ЭПР (на рис. 1 спектры 2 и 4) с экспериментальными спектрами (на рис. 1 спектры 1 и 3) наблюдается при следующих значениях параметров спин Гамильтониана для ионов марганца в уравнении (1) (без скобок даны расчетные параметры, относящиеся к спектру

ЭПР, снятому при RT; в скобках даны расчетные параметры, относящиеся к спектру ЭПР, снятому при 77 K):

Ион марганца *a*: $g_{axx} = 1.9268$ (1.9165), $g_{ayy} = 1.9847$ (1.9625), $g_{azz} = 1.7439$ (1.8633), $A_{axx} = 4.239$ (4.345) мТл, $A_{ayy} = 3.834$ (8.198) мТл, $A_{azz} = 48.167$ (35.765) мТл.

Ион марганца *b*: $g_{bxx} = 2.0316$ (2.0158), $g_{byy} = 1.8803$ (1.8947), $g_{bzz} = 2.3237$ (1.8864), $A_{bxx} = 11.383$ (5.432) мТл, $A_{byy} = 3.541$ (5.818) мТл, $A_{bzz} = 40.859$ (35.472) мТл.

$D = 16.532$ (19.489) мТл; $E = 0.701$ (4.207) мТл; $J = 24.14$ (24.203) мТл; $G_{xx} = G_{yy} = 0$, $G_{zz} = 87.04$ (2.306) мТл.

Ширины линий отдельных компонент спектра $\Delta_{axx} = 30.500$ (20.527) мТл, $\Delta_{ayy} = 15.941$ (0.914) мТл, $\Delta_{azz} = 30.597$ (16.599) мТл, и $\Delta_{bxx} = 116.530$ (3.418) мТл, $\Delta_{byy} = 1.780$ (0.015) мТл, $\Delta_{bzz} = 63.913$ (28.426) мТл.

Мы также сравнили изотропные значения *g*-фактора для ионов марганца *a* и *b*, и обнаружили, что $g_a^{\text{iso}} = 1.8851$ (1.9141) и $g_b^{\text{iso}} = 2.0785$ (1.9323). Такие значения типичны для низкоспиновых ионов с одним неспаренным электроном [13]. Относительно сильное спин обменное взаимодействие между этими двумя ионами марганца может быть обусловлено только наличием связи, например, через мостиковый атом кислорода между двумя парамагнитными центрами [14]. Таким образом, данный спектр вполне корректно отнести к СФМ димеру марганца $(\text{HQ})_2\text{Mn(II)} \cdots \text{O} \cdots \text{Mn(II)}(\text{QH})_2$, где ионы Mn(II) находятся в низкоспиновом состоянии.

Для определения возможной геометрии отдельно взятого СФМ димера марганца $(\text{HQ})_2\text{Mn(II)} \cdots \text{O} \cdots \text{Mn(II)}(\text{QH})_2$ были проведены *ab initio* расчеты при заряде $Z = 0$ и спине $S = 1$. Расчеты проводились методом DFT функционала плотности по программе GAUSSIAN98 [15]. Геометрическое строение этого комплекса после полной оптимизации методом DFT приведено на рис. 2.

Методом просвечивающей электронной микроскопии (электронный микроскоп LEO 912 AB OMEGA, Zeiss, Германия) установлено, что структура композита – это полимерная матрица, в которой образована нанофаза в виде областей 200 ÷ 400 нм в диаметре, состоящих из нанокристаллов стержневидной формы 20 ÷ 30 нм в длину и 5 ÷ 10 нм в поперечном размере. Это хорошо видно из рис. 3а, где приведена микрофотография такой области. Результаты электронной дифракции этих областей приведены на рис. 3б. Очевидно, что определение параметров кристаллической решетки обнаружен-

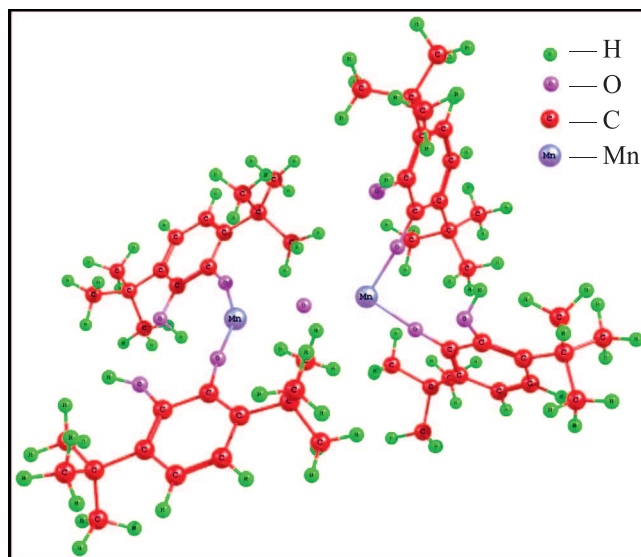


Рис. 2. (Цветной онлайн) Геометрическое строение СФМ димера марганца $(\text{HQ})_2\text{Mn(II)} \cdots \text{O} \cdots \text{Mn(II)}(\text{QH})_2$ после полной оптимизации методом DFT

ных нанокристаллов требует проведения отдельного исследования.

Из приведенного материала следует: 1) проводя указанным выше методом синтез, можно получить композит, содержащий СФМ димеры марганца $(\text{HQ})_2\text{Mn(II)} \cdots \text{O} \cdots \text{Mn(II)}(\text{QH})_2$ в виде отдельной фазы, состоящей из нанокристаллов; 2) реализацию МЭ эффекта для данного композита следует ожидать при комнатной температуре.

Из данного композита были приготовлены образцы 10×20 мм с толщиной 150 мкм, на которые нанесли алюминиевые электроды. Образцы помещались в пучность магнитного поля катушек Гельмгольца. Катушки были расположены на месте резонатора в ЭПР спектрометре. К катушкам Гельмгольца и к электродам на образце попеременно (в зависимости от проводимого эксперимента) подключались осциллограф Tektronix MSO 2012 и (или) генератор синусоидального сигнала АК ИП 3402.

Используемые катушки Гельмгольца, питаемые от генератора сигналов АК ИП 3402, создавали на образце переменное магнитное поле $H(\omega)$ с амплитудой 12.5 мТл. Генератор сигналов, подключенный к электродам образца, создавал переменное электрическое поле 650 В/см. Постоянное магнитное поле H_0 , создаваемое магнитом ЭПР спектрометра, изменялось от 0 до 600 мТл и было параллельно переменным магнитному и электрическому полям $H(\omega)$ и $E(\omega)$.

Был исследован прямой динамический магнитно-электрический эффект, т.е. когда при различных

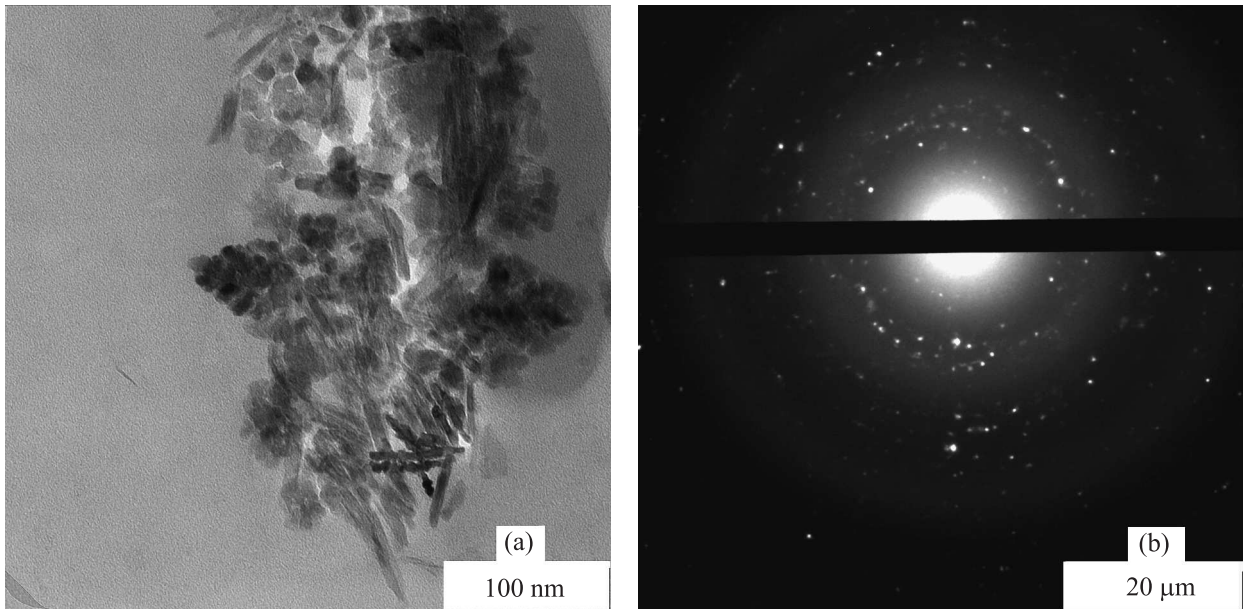


Рис. 3. Микрофотографии нанокompозита – СФМ димеры марганца $(\text{HQ})_2\text{Mn(II)}\cdots\text{O}\cdots\text{Mn(II)}(\text{QH})_2$ в полистирольной матрице – полученные методом просвечивающей электронной микроскопии в режиме светлого поля (а) и электронной дифракции (b)

значениях H_0 на образец подавалось переменное магнитное поле $H = H(\omega)$ с изменением частоты от 0 до 50 МГц. При этом измерялось переменное электрическое поле, возникающее на образце $E(\omega) = V(\omega)/\delta$, где $V(\omega)$ – переменное напряжение, фиксируемое на алюминиевых электродах, а δ – толщина образца. Установлено, что величина прямого МЭЭ $\mu_E = E(\omega)/H(\omega)$ изменяется в зависимости от ω и H_0 . На рис. 4 представлены закономерности изменения μ_E от ω для композита для двух значений магнитного поля H_0 , равных 0 и 350 мТл. Для $H_0 = 0$ – это спектр 1 (композит) и спектр 3 (полимерная матрица); для $H_0 = 350$ мТл – это спектр 2 (композит) и спектр 4 (полимерная матрица). Все спектры нормированы к матричному сигналу при 8.7 МГц, который наблюдается во всех образцах и не зависит от внешнего магнитного поля. Из представленных зависимостей μ_E от ω на рис. 4 видно, что: 1) изменение постоянного поля не влияет на спектры 2 и 4 от полимерной матрицы (базовая линия); 2) в спектрах 1 и 3 композита на фоне базовой линии возникают три дополнительные полосы поглощения A_E , B_E , C_E . Установлено, что максимумы полос B_E и C_E , находящиеся при 33.2 и 23.2 МГц, не изменяют своего положения при изменении внешнего постоянного магнитного поля H_0 от 0 до 600 мТл. Максимум полосы A_E претерпевает сдвиг с 33.2 до 31.7 МГц при изменении H_0 от 0 до 600 мТл. Также установлено, что интенсивность полос A_E , B_E , C_E в максимумах поглоще-

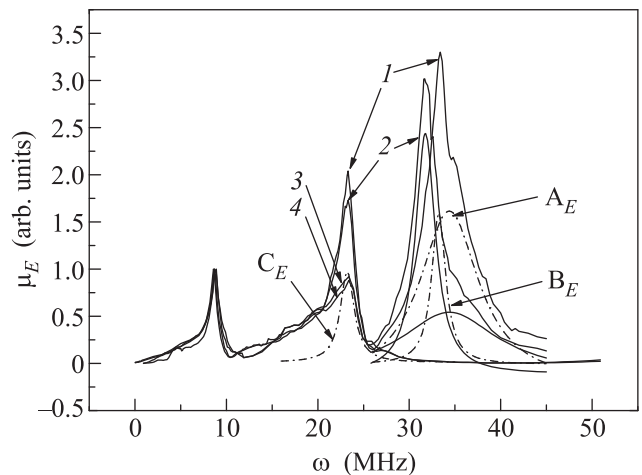


Рис. 4. Изменение значений магнитно-электрического коэффициента μ_E в зависимости от ω – частоты переменного магнитного поля, подаваемого на образец при значениях постоянного магнитного поля H_0 на образце равном 0 мТл (спектры 1 и 3) и 350 мТл (спектры 2 и 4)

ния изменяется с изменением H_0 от 0 до 600 мТл. На рис. 5 показано изменение интенсивности полос A_E и B_E в максимумах поглощения в зависимости от величины H_0 (для полосы C_E подобная зависимость не приводится, поскольку интенсивность ее достаточно мала, а сама полоса наложена на сигнал от полимерной матрицы). Все значения на рис. 5 нормированы к максимальным значениям, которые достига-

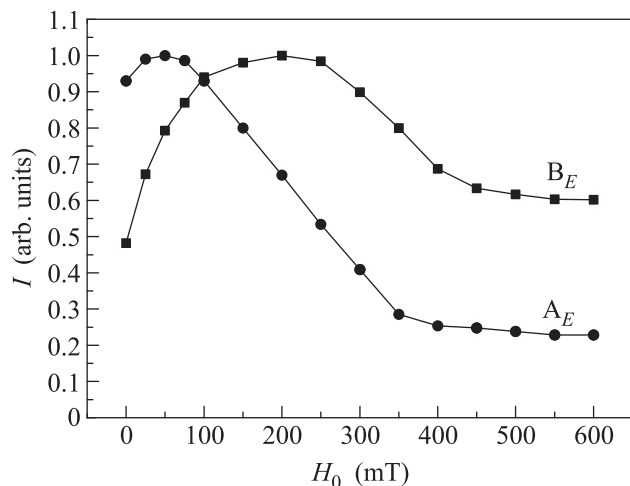


Рис. 5. Изменение значений магнитно-электрического коэффициента μ_E в максимумах полос поглощения A_E и B_E в зависимости от величины постоянного магнитного поля H_0 на образце

ются для полосы A_E при $H_0 = 50$ мТл, а для полосы B_E при $H_0 = 200$ мТл. Также установлено, что величина $\mu_E = E(\omega)/H(\omega)$ равна ≈ 1.6 в максимумах полос A_E и B_E при изменении амплитуды $H(\omega)$ от 0.5 до 12.5 мТл.

При исследовании обратного МЭЭ, т.е. когда на образец подавалось синусоидальное электрическое поле $E = E(\omega)$ с амплитудой 10 В (ω изменялось от 0 до 50 МГц), а возникающее переменное магнитное поле регистрировали с помощью катушек Гельмгольца. Было установлено, что величина обратного МЭЭ $\mu_H = H(\omega)/E(\omega)$ изменяется в зависимости от ω так, как показано на рис. 6.

Все спектры на рис. 6 нормированы к сигналу матричного спектра при 8.7 МГц. Видно, что при данном виде воздействия на образец, в композите с СФМ димерами марганца, также возникают дополнительные полосы поглощения A_H , B_H и C_H с максимумами при 36.2, 32.5 и 22.5 МГц, соответственно. Установлено, что положение максимумов полос A_H , B_H и C_H не изменяется при изменении внешнего магнитного поля H_0 от 0 до 600 мТл. Интенсивность этих полос в максимумах поглощения изменяется. На рис. 7 показано изменение интенсивности полос A_H и B_H в максимумах поглощения в зависимости от величины H_0 (для полосы C_H подобная зависимость не приводится, поскольку интенсивность ее достаточна мала, а сама полоса наложена на сигнал от полимерной матрицы). Все значения нормированы к максимальным значениям, которые достигаются для полос A_H и B_H при 350 мТл. Также установлено, что величина $\mu_H = H(\omega)/E(\omega)$ равна ≈ 1.6 в максимумах

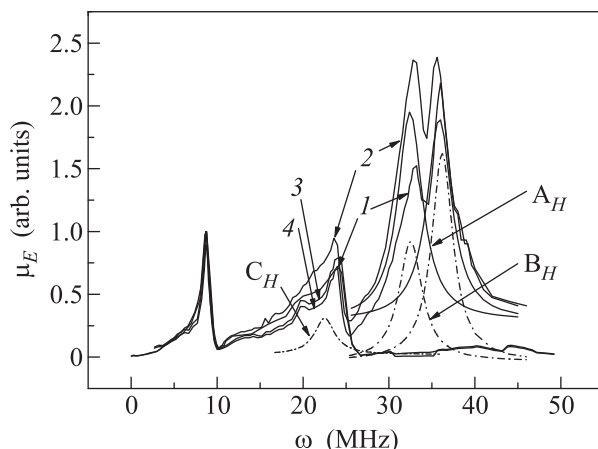


Рис. 6. Изменение значений магнитно-электрического коэффициента μ_H в зависимости от ω – частоты переменного электрического поля, подаваемого на образец при значениях постоянного магнитного поля H_0 на образце равном 0 мТл (спектры 1 и 3) и 350 мТл (спектры 2 и 4)

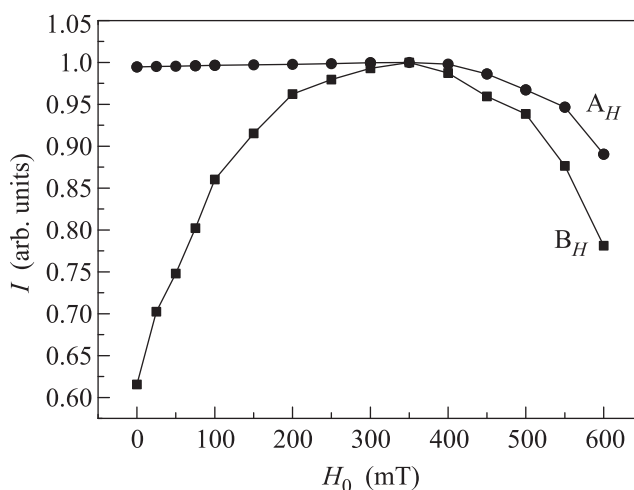


Рис. 7. Изменение значений магнитно-электрического коэффициента μ_H в максимумах полос поглощения A_H и B_H в зависимости от величины постоянного магнитного поля H_0 на образце

полос A_H и B_H при изменении амплитуды $E = E(\omega)$ от 0.2 до 10 В.

Таким образом, впервые установлена возможность создания композиционных полимерных материалов на основе СФМ димеров марганца $(\text{HQ})_2\text{Mn}(\text{II})\cdot\text{O}\cdot\text{Mn}(\text{II})(\text{QH})_2$, которые реализуют взаимодействие Дзялошинского–Мория и реализуют динамический обратимый МЭЭ при комнатной температуре в умеренных магнитных полях до 600 мТл, т.е. являются высокотемпературными мультиферроиками. Возможность создания подобных структур

на основе других переходных металлов является предметом дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ # 15-03-02659-а.

1. L. Neel, *Ann. Phys.* **4**, 243 (1949).
2. А. С. Боровик-Романов, М. П. Орлова, *ЖЭТФ* **31**, 579 (1956).
3. И. Е. Дзялошинский, *ЖЭТФ* **32**, 1547 (1957).
4. I. Dzyaloshinskii, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
5. T. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
6. И. Е. Дзялошинский, *ЖЭТФ* **37**, 881 (1959).
7. Д. Н. Астров, *ЖЭТФ* **38**, 984 (1960).
8. Т. Н. О’Делл, *The Electrodynamics of Magnetoelectric Media*, Pergamon Press, Amsterdam, London (1970), p. 176.
9. А. П. Пятаков, А. К. Звездин, *Успехи физ. наук* **122**, 593 (2012).
10. А. Р. Акбашев, А. Р. Кауль, *Успехи химии* **80**, 1211 (2011).
11. А. И. Александров, Ю. А. Борисов, С. Н. Добряков, *ДАН* **376**, 59 (2001).
12. A. I. Aleksandrov, R. R. Rakhimov, S. N. Dobryakov, V. J. Turney, D. E. Jones, Yu. A. Borisov, and A. I. Prokof’ev, *J. Chem. Phys.* **118**, 6017 (2003).
13. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions*, Oxford, Clarendon press (1970).
14. Э. Л. Нагаев, *Магнетики со сложным обменным взаимодействием*, Наука, М. (1988), с. 139.
15. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. (Collaboration), *Gaussian 98*, Revision A.5, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1998).