

05,12

## Дискретный энергетический спектр нелинейных спиновых ансамблей в ферримагнетике $K_{0.4}[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}(R/S)-pn](R/S)-pn\text{H}_{0.6}$

© А.Д. Таланцев, М.В. Кирман, Р.Б. Моргунов<sup>†</sup>

Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка, Россия

<sup>†</sup> E-mail: morgunov2005@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 26 мая 2016 г.)

Обнаружены серии спонтанных скачков намагниченности на фоне непрерывной релаксации магнитного момента молекулярного ферримагнетика в постоянном магнитном поле. Статистическая обработка массива данных демонстрирует наличие, как минимум, двух мод в распределении скачков перемагничивания по их амплитуде. Количество мод в распределении зависит от величины магнитного поля и температуры, характеризует дискретный энергетический спектр нелинейных спиновых ансамблей, возникающих при низких температурах. Непрерывная компонента магнитной релаксации в области 20–50 К отвечает движению коллективов доменных стенок, а в области 2–10 К — релаксационным процессам в спин-солитонной решетке.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-02-05149.

DOI: 10.21883/FTT.2017.01.43952.221

### 1. Введение

В хиральных молекулярных магнетиках сочетание магнитной анизотропии подрешеток, несимметричного и симметричного обменных взаимодействий, а также большой период решетки ( $> 10 \text{ \AA}$ ) приводят к возникновению необычных нелинейных спиновых структур (ансамблей спинов), отклик которых обнаруживается в аномальных температурных зависимостях намагниченности [1], генерации нелинейных спиновых возбуждений микроволновым магнитным полем [2], бистабильности ферромагнитного резонанса [3], пайерлсовской динамике доменных стенок [4]. Для тонких пленок гелимагнетиков ( $\text{MnSi}$ ,  $\text{FeGe}$ ,  $(\text{FeCo})\text{Si}$ ) одним из проявлений образования нелинейной магнитной фазы (конической, геликоидальной или решетки скирмионов) является скачкообразное изменение намагниченности в магнитном поле при достижении его определенного критического значения [5–7].

Скачки намагниченности могут быть стохастической природы. Наиболее распространенными типами нелинейности в неорганических магнетиках являются скачки Баркгаузена, возникающие в случае необратимого смещения доменных стенок при распаде монодоменного состояния или в результате зарождения новых доменов [8]. Разумеется, перемагничивание и скачки намагниченности при движении доменных стенок не исключены и в молекулярных магнетиках, однако о доменах в этих типах материалов практически ничего не известно. В молекулярных магнетиках хаотические скачки намагниченности могут быть вызваны перегруппировкой спинов в ферромагнитные и антиферромагнитные участки линейных цепочек атомов, из которых построен молекулярный кристалл [9]. В недавних работах [10,11] сообщалось об обнаружении стохастических скачков размагничивания в хиральном молекулярном магнетике,

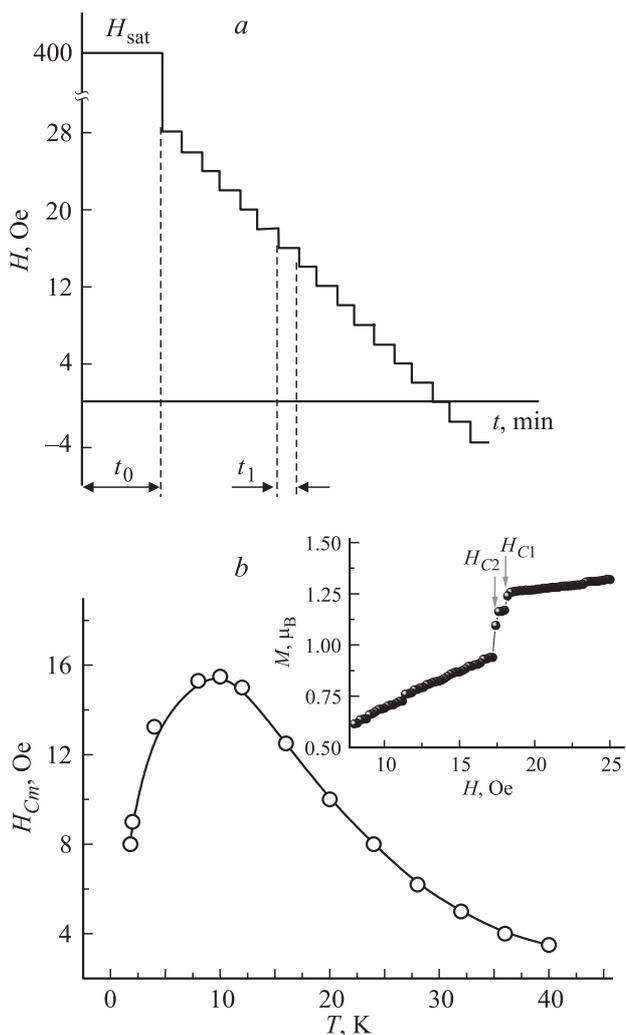
где они отвечают нелинейным трансформациям внутренней структуры спиновых солитонов. Примеры возможного теоретического моделирования таких событий представлены в [12]. Аналогичные экспериментальные результаты были получены позднее для хирального гелимагнетика  $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ , в котором дискретность изменения намагниченности была вызвана образованием спин-солитонных решеток [13]. Результаты упомянутых исследований не позволили судить ни о размерах коллективов частиц со спинами, ни о дискретных уровнях энергии и их зависимости от поля и температуры.

Целью настоящей работы является обнаружение статистических закономерностей скачкообразного перемагничивания молекулярного ферримагнетика  $K_{0.4}[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}(R/S)-pn](R/S)-pn\text{H}_{0.6}$ , а также проверка гипотезы о наличии дискретного энергетического спектра нелинейных спиновых ансамблей (солитонов).

### 2. Методика

Химический синтез, рентгеноструктурный анализ и экспресс-аттестация магнитных свойств (коэрцитивная сила, температура Кюри) кристаллов  $K_{0.4}[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}(R/S)-pn](R/S)-pn\text{H}_{0.6}$  были описаны ранее в [14]. Монокристалл представлял собой игольчатую пластинку размером  $\sim 1.5 \times 0.5 \times 0.1 \text{ mm}$ .

С помощью СКВИД-магнитометра (MPMS 5XL Quantum Design) были выполнены измерения магнитного момента  $M$  образцов в режиме постоянного магнитного поля. Абсолютная погрешность измерений магнитного момента составляла  $\sim 10^{-7} \text{ emu}$ . Измерения проводились в диапазоне температур  $T = 2\text{--}50 \text{ K}$ , при которых образец находился в магнитоупорядоченном ферримагнитном состоянии (температура Кюри 53 К). В процессе измерения температура образца поддержи-



**Рис. 1.** *a)* Схема изменения магнитного поля  $H(t)$  при измерении полевой зависимости магнитного момента  $M(H)$ .  $t_0$  — время намагничивания образца в поле насыщения  $H_{\text{sat}} = 400$  Ое,  $t_1$  — время измерения магнитного момента. *b)* Температурная зависимость среднего значения критического магнитного поля  $H_{Cm}$ , при котором происходит скачок намагниченности максимальной амплитуды. На вставке — зависимость  $M(H)$  при переключении поля с шагом  $\Delta H = 0.2$  Ое при температуре  $T = 8$  К. Стрелками показаны магнитные поля, при которых наблюдаются скачки намагниченности.

валась с точностью 0.1 К. До начала измерений образец был охлажден в нулевом магнитном поле, затем намагничен до насыщения в постоянном магнитном поле  $H_{\text{sat}} = 400$  Ое в течение  $t_0 = 5$  мин (см. рис. 1, *a* и схему в верхней части рис. 2, *a*).

При измерении кривых размагничивания  $M(H)$  магнитное поле ступенчато уменьшалось от +28 до -4 Ое с шагом переключения  $\Delta H = 2-0.2$  Ое (рис. 1, *a*). В серии экспериментов по измерению релаксации магнитного момента  $M(t)$  образец находился в постоянном размагничивающем поле  $H$  в течение 25 min (рис. 2, *a*). Временные зависимости магнитного момента  $M(t)$  были получены для диапазона полей  $H$  от +30 до -50 Ое.

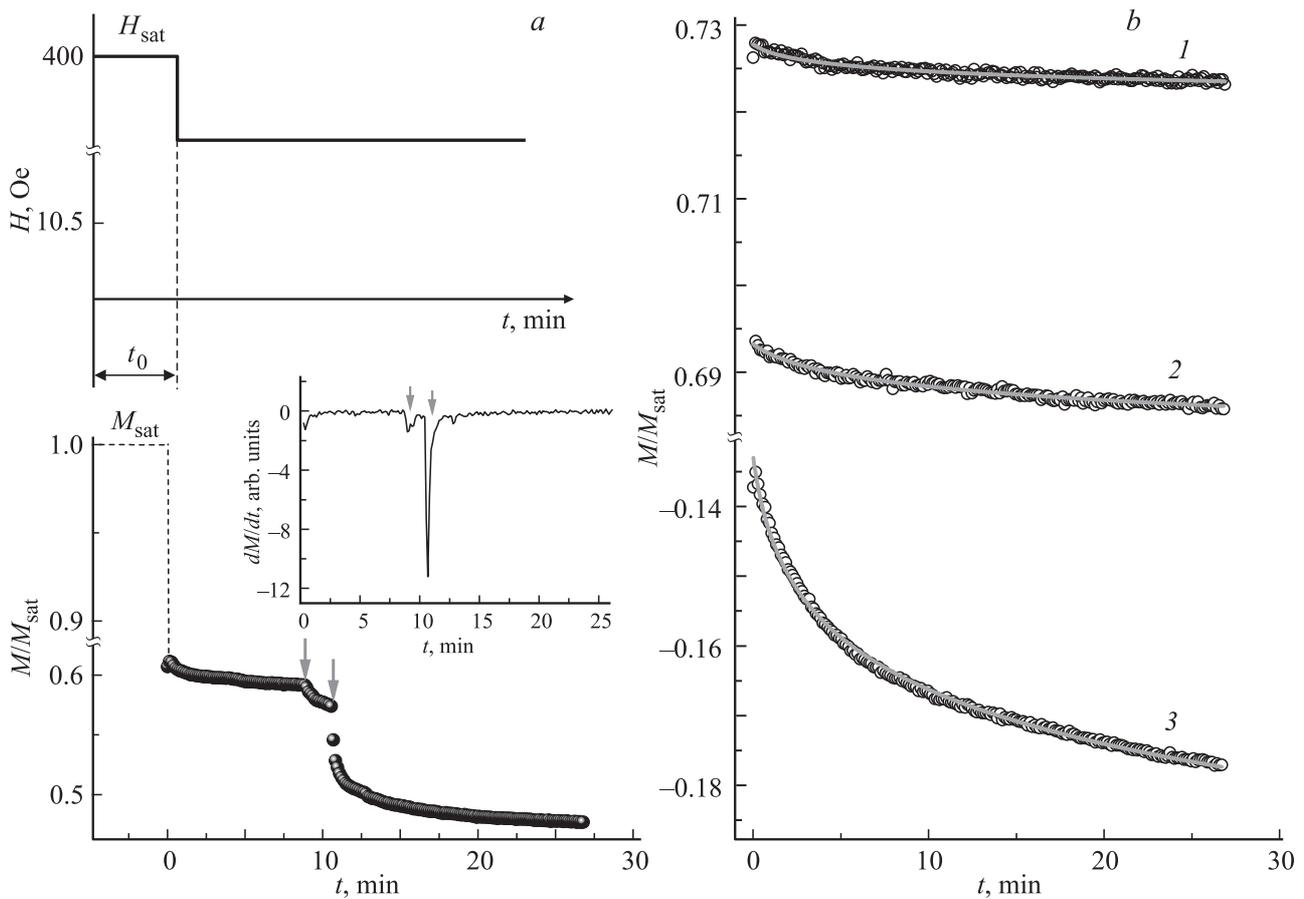
### 3. Результаты и обсуждение

3.1. Скачки намагниченности в изменяющемся поле. Полевые зависимости магнитного момента  $M(H)$  были измерены в магнитном поле, уменьшающемся от поля насыщения  $H_{\text{sat}} = 400$  Ое с шагом  $\Delta H = 2-0.2$  Ое при температуре ниже температуры Кюри  $T < 53$  К (рис. 1). При  $T = 2$  К магнитный момент ферримагнитного образца в насыщении составляет  $M_{\text{sat}} = 2\mu_B$  ( $\mu_B$  — магнетон Бора), что соответствует антипараллельной ориентации спинов ионов  $Mn^{2+}$  и ионов  $Cr^{3+}$ . Магнитное поле было приложено вдоль легкой оси намагничивания. На кривых размагничивания  $M(H)$  хирального молекулярного магнетика были обнаружены стохастические скачки магнитного момента, возникающие при достижении критического магнитного поля  $H_C$  (вставка на рис. 1, *b*). Скачки намагниченности воспроизводились на каждой кривой  $M(H)$  при температуре 2–50 К. При уменьшении шага переключения поля от 2 до 0.2 Ое (соответственно при уменьшении скорости развертки магнитного поля) было обнаружено, что происходит серия скачков магнитного момента. Наибольшее число скачков наблюдалось при минимальной скорости развертки магнитного поля 0.00125 Ое/с.

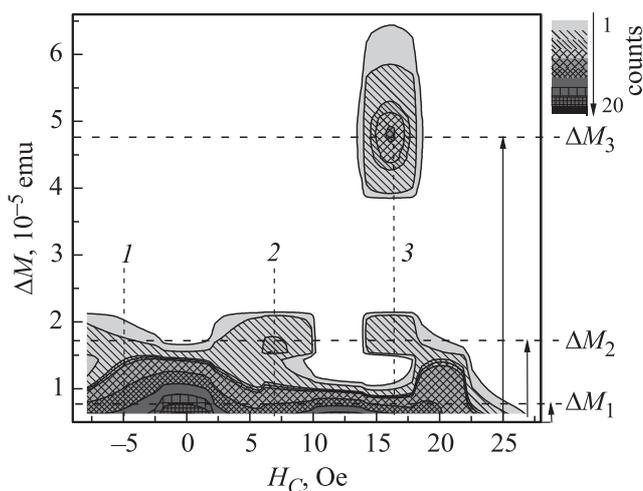
С повышением температуры  $T > 8$  К среднее значение поля скачка наибольшей амплитуды  $H_{Cm}$  смещается в область низких полей (рис. 1, *b*). При измерении кривых размагничивания  $M(H)$  при низких температурах  $T < 8$  К с интервалом изменения температуры  $\Delta T = 1$  К было установлено, что зависимость  $H_{Cm}(T)$  немонотонная: при  $T \approx 8$  К наблюдается максимум (рис. 1, *b*).

Для получения статистического распределения скачков магнитного момента и выявления закономерностей их появления была проведена серия экспериментов, состоящая из 20 измерений зависимостей  $M(H)$ . Исследуемый образец многократно намагничивался и размагничивался в одинаковых условиях (температура, время и поле намагничивания, диапазон размагничивающего поля от +28 до -4 Ое с шагом  $\Delta H = 0.2$  Ое). На полученных зависимостях  $M(H)$  были выделены скачки магнитного момента, минимальная амплитуда которых составляла  $3 \cdot 10^{-6}$  етм. На каждой зависимости  $M(H)$  число скачков, их амплитуды  $\Delta M$  и магнитные поля  $H_C$ , при которых происходили скачки, принимали значения, не зависящие от предыдущего цикла намагничивания-размагничивания, т.е. были стохастическими.

Статистический анализ распределения скачков намагниченности по их амплитуде и критическим магнитным полям, в которых они происходят, показывает, что существует закономерность их появления (рис. 3). Скачки магнитного момента можно разбить на моды по изменению амплитуд  $\Delta M$  группы скачков. Можно видеть, что скачки наибольшей амплитуды ( $\Delta M_3$ ) происходят в узком интервале критических магнитных полей  $H_{C3}$ , которому соответствует двухмодальное распределение. Интервалам магнитных полей  $H_{C1}$ ,  $H_{C2}$  отвечают скачки магнитного момента только одной моды спиновых ан-



**Рис. 2.** Зависимость магнитного момента от времени  $M(t)$  после включения постоянного поля  $H = 10.5$  (а) и  $30$  (1),  $20$  (2) и  $-18$  Ое (3) (b) при  $T = 2$  К. Перед измерением образец был намагничен до насыщения  $M_{\text{sat}}$  в магнитном поле  $H_{\text{sat}} = 400$  Ое в течение времени  $t_0 = 5$  мин. На вставке — производная зависимости  $M(t)$  от времени. Стрелками показаны значения времени, при которых происходят скачки намагнитченности. Сплошная линия — аппроксимация  $M(t)$  по формуле (1).

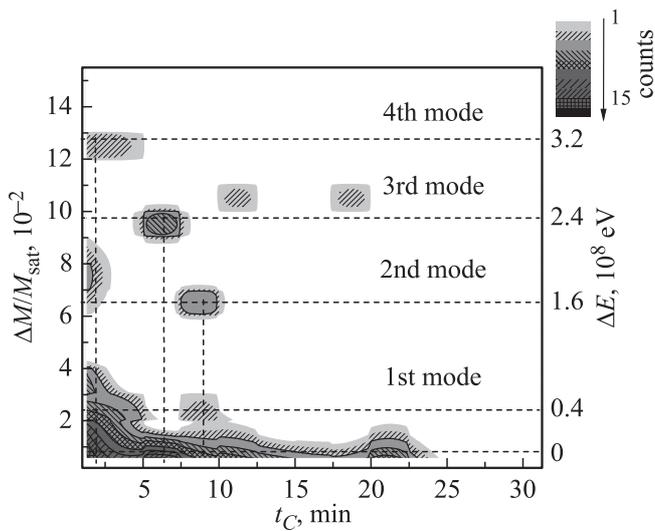


**Рис. 3.** Распределение амплитуды  $\Delta M$  скачков на кривой размагничивания  $M(H)$  по значению критического поля  $H_c$ , при достижении которого происходят скачки магнитного момента при  $T = 8$  К. 1–3 — состояния спиновых ансамблей, соответствующих значениям критических полей  $H_{c1}$ ,  $H_{c2}$ ,  $H_{c3}$ .

самблей. Таким образом, распределение скачков магнитного момента по модам свидетельствует о дискретности энергии групп спинов в кристалле.

3.2. Скачки намагнитченности в постоянном магнитном поле. В следующей части работы проводились измерения релаксации момента  $M(t)$  в постоянном размагничивающем поле  $H$  от  $+30$  до  $-50$  Ое (рис. 2). До измерения  $M(t)$  образец был намагничен до насыщения в магнитном поле  $H_{\text{sat}} = 400$  Ое в течение времени  $t_0 = 5$  мин. В диапазоне полей  $H$  от  $+9$  до  $+10.5$  Ое на фоне плавной релаксации  $M$  происходят серии резких скачков магнитного момента образца (рис. 2, а). Амплитуда скачка магнитного момента  $\Delta M$  определялась по разности значений между магнитными моментами, соответствующих моментам времени начала и завершения минимума на зависимости производной магнитного момента от времени  $dM/dt(t)$  (вставка на рис. 2, а).

Для статистического анализа скачков была выполнена серия из 20 измерений  $M(t)$  в одинаковых условиях: температура, магнитное поле, время измерения. Распределение частоты появления скачков по их амплитуде  $\Delta M$



**Рис. 4.** Статистические распределения амплитуды серии скачков момента по времени  $t_C$  между включением постоянного магнитного поля  $H_C = 10.5$  Ое и временем, спустя которое начинается серия скачков при  $T = 2$  К. Штриховыми линиями обозначены моды скачков, различающихся по амплитуде скачка в момент времени  $t$ .

и времени  $t_C$ , спустя которое они наблюдались после включения постоянного поля  $H$ , представлено на рис. 4. Можно выделить ряд дискретных значений диапазона амплитуд  $\Delta M_i$ , которым могут отвечать энергии спиновых возбуждений  $E_i$ , возникающих во внешнем поле при размагничивании образца, где целое число  $i \geq 1$  (рис. 4).

Изменение энергии Зеемана спинового ансамбля при переходе из состояния с энергией  $E_1$  в состояние с энергией  $E_i$  будет составлять  $\Delta E_n = (\Delta M_i - \Delta M_1)H$ , где  $i = n + 1$ ,  $n$  — число переходов между этими состояниями (рис. 4). Таким образом, установлено, что распределение скачков перемагничивания по их амплитуде является мультимодальным. Каждой моде спиновых ансамблей соответствует значение энергии  $\Delta E_n$ , т.е. энергетический спектр мод скачков магнитного момента является дискретным.

3.3. Непрерывная компонента магнитной релаксации. Одним из методов изучения динамики доменных стенок является измерение временных зависимостей намагниченности. Для большинства магнитотвердых материалов, в частности для молекулярных магнетиков [15], были получены логарифмические зависимости магнитного момента от времени  $M(t)$ , которые были аппроксимированы выражением

$$M = M_0 - S \ln(t - t_{01}), \quad (1)$$

где  $S$  — магнитная вязкость,  $t_{01}$  — время установки поля  $H$ ,  $M_0$  — магнитный момент образца после установки поля и начала измерения  $M(t)$ . Магнитную вязкость можно рассматривать как характеристику энергии активации, необходимой для изменения намагниченности. Например, для перемагничивания с участием доменных

стенок энергия активации отвечает высоте потенциального барьера, преодолеваемого движущимися доменными стенками.

Логарифмическая зависимость  $M(t)$  свидетельствует о существовании равномерного распределения энергетических барьеров по высоте [16]. С помощью аппроксимации выражением (1) зависимостей  $M(t)$  (рис. 2, b), полученных в магнитном поле  $H = -H_{\text{coer}}$  ( $H_{\text{coer}}$  — коэрцитивное поле при температуре  $T$ ) были определены значения магнитной вязкости  $S$ .

В литературе обычно используют значение приведенной вязкости  $S_V$  [17,18], потому что эта величина не зависит от формы образца:  $S_V = S/\chi_{\text{irr}}$ , где  $\chi_{\text{irr}}$  — необратимая магнитная восприимчивость, определяемая выражением

$$\chi_{\text{irr}} = \frac{\chi}{1 + D\chi}, \quad (2)$$

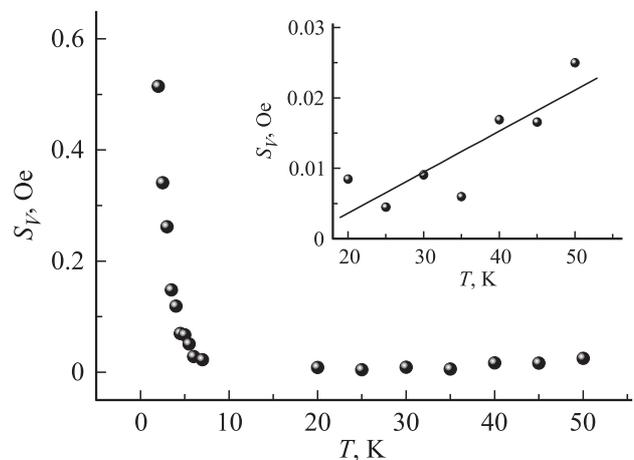
где  $\chi = dM/dH$  — угловой коэффициент касательной, проведенной к размагничивающему участку петли магнитного гистерезиса,  $D$  — размагничивающий фактор. Для исследуемого образца, имеющего форму игольчатой пластинки,  $D \approx 1$ .

На рис. 5 представлена температурная зависимость приведенной вязкости  $S_V(T)$ . С повышением температуры магнитная вязкость уменьшается в диапазоне температур  $T = 2-20$  К, а затем при  $T > 20$  К увеличивается (рис. 5).

Согласно теории закрепления доменных стенок, по значению магнитной вязкости можно оценить активационный объем  $V_0$ , захватывающий область между положениями доменной стенки в соседних минимумах потенциального профиля [19],

$$S_V = k_B T / (V_0 M_{\text{sat}}), \quad (3)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана.



**Рис. 5.** Температурная зависимость приведенной магнитной вязкости  $S_V$  в магнитном поле  $H = H_{\text{coer}}$  ( $H_{\text{coer}}$  — коэрцитивное поле при температуре  $T$ ). На вставке показана высокотемпературная зависимость приведенной магнитной вязкости  $S_V$ . Сплошной линией показана аппроксимация формулой (3).

Можно предполагать, что в интервале температур 20–50 К, где зависимость  $S_V(T)$  линейная (см. вставку на рис. 5), перемагничивание происходит путем движения доменных стенок. С помощью аппроксимации зависимости  $S_V(T)$  в этом температурном диапазоне выражением (3) получено значение активационного объема  $V_0 = 4.4 \cdot 10^{-11} \text{ mm}^3$ .

Чтобы сравнить это значение активационного объема с полученными для изученных ранее магнитных систем, учтем, что в ферритах и сплавах редкоземельных металлов активационный объем  $V_0 \sim 10\delta^3$  [17], где  $\delta$  — ширина доменной стенки. Оценим ширину доменной стенки в исследуемом молекулярном магнетике  $\delta$

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K}}, \quad (4)$$

где  $A$  — константа обменного взаимодействия,  $K$  — константа анизотропии. С учетом  $A = 1.6 \cdot 10^{-8} \text{ erg/cm}$ ,  $K = 10^5 \text{ erg/cm}^3$  получаем  $\delta = 12.56 \text{ nm}$ . Соответственно активационный объем составит  $V_0 \sim 10^4 \delta^3$ . Это значение (на три порядка величины большее, чем в обычных ферромагнетиках) может свидетельствовать о том, что активационный объем следует относить не к одной доменной стенке, а к коллективу стенок.

При  $T < 10 \text{ K}$  величина  $S_V$  резко возрастает с понижением температуры (рис. 5), что нельзя объяснить в рамках классической теории движения доменных стенок. Механизм релаксации намагниченности при низких температурах ( $T < 20 \text{ K}$ ) может быть объяснен с помощью теории трансформации нелинейных спиновых ансамблей, формирующих описанные выше скачки намагниченности.

## 4. Заключение

Обнаружена необычная скачкообразная релаксация намагниченности в магнитохиральных кристаллах  $\text{K}_{0.4}[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}(\text{R/S})-pn](\text{R/S})-pn\text{H}_{0.6}$  в постоянном магнитном поле. Анализ амплитуды скачков, которым соответствует дискретный энергетический спектр, свидетельствует о существовании в кристаллах нелинейных спиновых ансамблей, которые образуются под действием внешнего магнитного поля или температуры. Магнитная вязкость в области высоких температур (20–50 К) отвечает движению коллективов доменных стенок. В области низких температур (2–10 К) наблюдается аномальный рост магнитной вязкости с понижением температуры.

## Список литературы

- [1] J. Kishine, K. Inoue, Y. Yoshida. Prog. Theor. Phys. Suppl. **159**, 82 (2005).
- [2] R.B. Morgunov, M.V. Kirman, K. Inoue, Y. Tanimoto, J. Kishine, A.S. Ovchinnikov, O. Kazakova. Phys. Rev. B **77**, 184419 (2008).
- [3] R.B. Morgunov, F.B. Mushenok, O. Kazakova. Phys. Rev. B **82**, 134439 (2010).
- [4] F. Mushenok, O. Koplak, R. Morgunov. Eur. Phys. J. B **84**, 219 (2011).
- [5] A.B. Butenko, A.A. Leonov, U.K. Röbller, A.N. Bogdanov. Phys. Rev. B **82**, 052403 (2010).
- [6] A. Karhu, U.K. Röbller, A.N. Bogdanov, S. Kahwaji, B.J. Kirby, H. Fritzsche, M.D. Robertson, C.F. Majkrzak, T.L. Monchesky. Phys. Rev. B **85**, 094429 (2012).
- [7] M.N. Wilson, E.A. Karhu, D.P. Lake, A.S. Quigley, S. Meynell, A.N. Bogdanov, H. Fritzsche, U.K. Röbller, T.L. Monchesky. Phys. Rev. B **88**, 214420 (2013).
- [8] В.М. Рудяк. УФН **101**, 429 (1970).
- [9] A.S. Boyarchenkov, I.G. Bostrem, A.S. Ovchinnikov. Phys. Rev. B **76**, 224410 (2007).
- [10] М.В. Кирман, А.Д. Таланцев, О.В. Коплак, Р.Б. Моргунов. Письма в ЖЭТФ **101**, 433 (2015).
- [11] Р.Б. Моргунов, М.В. Кирман, А.Д. Таланцев. ФТТ **57**, 1498 (2015).
- [12] J. Kishine, I.G. Bostrem, A.S. Ovchinnikov, V.I.E. Sinitsyn. Phys. Rev. B **89**, 014419 (2014).
- [13] K. Tsuruta, M. Mito, Y. Kousaka, J. Akimitsu, J. Kishine, Y. Togawa, H. Ohsumi, K. Inoue. J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 013707 (2016).
- [14] K. Inoue, H. Imai, P.S. Ghalsasi, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Okawa, J.V. Yakhmi. Angew. Chem. Int. Ed. **40**, 4242 (2001).
- [15] M. Sendek, K. Csach, V. Kavečanský, M. Lukáčová, M. Maryško, Z. Mitróová, A. Zentko. Phys. Status Solidi A **196**, 225 (2003).
- [16] D.K. Lottis, E.D. Dahlberg, J.A. Christner, J.I. Lee, R.L. Peterson, R.M. White. J. Appl. Phys. **63**, 2920 (1988).
- [17] D. Givord, Q. Lu, M.F. Rossignol, P. Tenaud, T. Viadieu. J. Magn. Magn. Mater. **83**, 183 (1990).
- [18] C.K. Mylvaganam, P. Gaunt. Phil. Mag. B **44**, 581 (1981).
- [19] P. Gaunt. J. Appl. Phys. **59**, 4129 (1986).