

# Микроволновый отклик на магнитный фазовый переход в молекулярном магнетике на основе кластеров $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{MeCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ и молекул тетраметил–тетратиофульвалена

© Р.Б. Моргунов<sup>\*,\*\*,\*\*\*</sup>, В.Л. Бердинский<sup>\*\*</sup>, А.И. Дмитриев<sup>\*,\*\*</sup>, Y. Tanimoto<sup>\*\*\*</sup>

\*Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

\*\* Оренбургский государственный университет,  
460018 Оренбург, Россия

\*\*\* Graduated School of Sciences, Hiroshima University,  
739–8526 Higashi–Hiroshima, Japan

E-mail: morgunov20062006@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 3 июля 2006 г.

В окончательной редакции 10 сентября 2006 г.)

В молекулярном магнетике, синтезированном на основе высокоспиновых кластеров  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{MeCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  и донорных органических молекул тетраметил–тетратиофульвалена, на фоне спектра ферромагнитного резонанса (ФМР) в температурном диапазоне 5–7 К обнаружен дополнительный сигнал (ДС), состоящий из большого количества линий. Сигнал имеет резонансную природу, поскольку наблюдается в узких, хорошо воспроизводимых интервалах постоянного магнитного поля спектрометра 300–650 и 850–1300 Ое при частоте СВЧ 9.4152 GHz. Возникновение ДС при 5 К сопровождается многократным увеличением магнитной восприимчивости образца. Наблюдается корреляция между спектральными характеристиками ДС (средней амплитудой, спектральной мощностью и др.) и характеристиками спектра ФМР (резонансным полем, шириной линий и интегральной интенсивностью). Предполагается, что ДС отвечает магнитоиндуцированным переходам высокоспиновых кластеров  $\text{Mn}_{12}$  между спиновыми состояниями при различных ориентациях кристаллитов по отношению к внешнему магнитному полю.

Работа поддержана РФФИ (грант № 04-02-17576), грантом Президента РФ (МД-6378.2006.2), Фондом содействия отечественной науке, Japanese Society for the Promotion of Science (P 05388).

PACS: 75.50.Xx, 75.45.+j

## 1. Введение

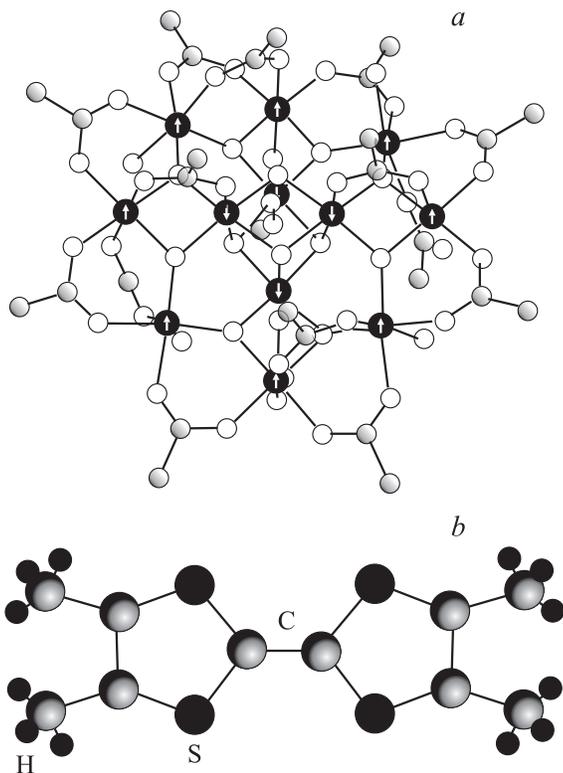
Высокоспиновые кластеры  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{MeCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  привлекают интерес как основа для создания молекулярных ячеек магнитной памяти [1,2]. Возможность ступенчатого перемагничивания кластеров по мере увеличения внешнего магнитного поля позволяет „записывать“ биты информации, изменяя полный спин кластера. Очевидно, что использование этого явления позволило бы перейти к новому способу хранения и передачи информации, основанному на использовании смешанных состояний и позволяющему осуществлять параллельные вычисления. Попытки практических применений таких ячеек наталкиваются на необходимость считывания записанной информации, которое должно выражаться в получении электрического токового сигнала. Поэтому одним из наиболее важных направлений спинового дизайна молекулярных магнетиков является получение материалов, электропроводность которых чувствительна к туннелированию спина внутри кластеров.

В настоящей работе исследованы магнитные свойства нового химического соединения, полученного на основе кластеров  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{MeCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  и донорных органических молекул тетраметил–тетратиофульвалена (ТМТФ) (рис. 1), обычно используемых наряду с другими типами молекул как строительный элемент

кристаллических решеток в органических металлах и сверхпроводниках [3,4]. Сегодня известно множество публикаций, в которых сообщается о закономерностях ЭПР в кластерах  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{MeCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  [5–10]. Цель настоящей работы — поиск магниторезонансного отклика на спиновые переходы, индуцируемые постоянным и микроволновым магнитными полями, в новом материале, синтезированном на основе высокоспиновых кластеров и донорных молекул.

## 2. Методика экспериментов

Магнитный момент порошкообразного образца  $M$  и его зависимости от температуры  $T$  и напряженности магнитного поля  $H$  были исследованы с помощью СКВИД магнетометра Quantum Design MPMS 5XL в режиме постоянного магнитного поля с напряженностью  $H = 0–50$  кОе в температурном диапазоне 2–300 К. Спектры ЭПР были получены с помощью X-band спектрометра Bruker ESR-300 в температурном диапазоне 4–280 К в криостате Oxford Instruments. Температура образца в резонаторе в диапазоне 4–10 К в процессе записи спектров поддерживалась с точностью  $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ . Мощность СВЧ в резонаторе варьировали в диапазоне  $10^{-6}–10^{-1}$  Вт. Образец помещали в пучность магнитной



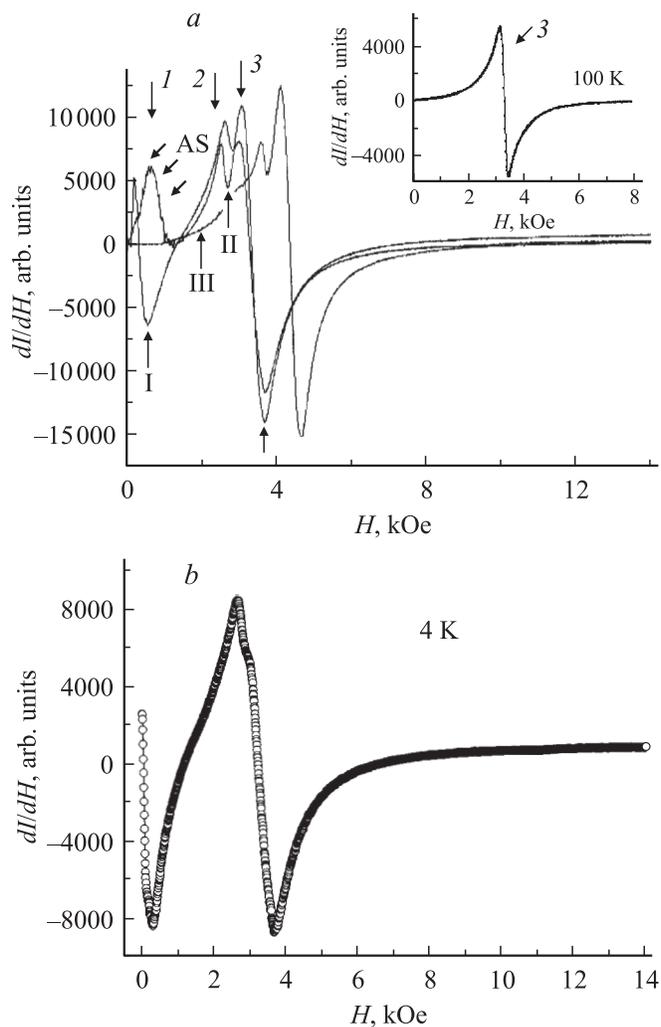
**Рис. 1.** Атомная структура нанокластеров  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{MeCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  (a) и органических молекул TMTTF (b).

составляющей микроволнового поля. Измеряемый сигнал магнитного резонанса был пропорционален первой производной мнимой части магнитной восприимчивости кристалла  $d\chi/dH$ . Специальные меры предосторожности были предприняты для контроля частоты микроволнового поля, которая измерялась электронным частотомером с периодом 0.5 s, и в процессе измерений ее колебания не превышали  $10^{-5}$  от основной частоты 9.4152 GHz, в том числе при попадании в условия резонанса. Добротность резонатора в процессе измерений контролировалась. Контур образец-резонатор при достижении резонансных условий в образце из настройки не выходил, и его добротность  $Q = 2600-3000$  не изменялась. Мощность СВЧ в резонаторе в большинстве опытов составляла  $10^{-4}$  W. В качестве эталонного образца для установления  $g$ -фактора использовали порошок дифенилпикрилгидразила (DPPH), а для калибровки магнитной восприимчивости — монокристаллы  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Образцы были запаяны в кварцевую трубку вместе с калибровочными образцами в атмосфере аргона.

### 3. Результаты

Спектр ЭПР в исследуемом соединении при высоких температурах ( $T > 7.1$  K) представлял собой сумму двух линий лоренцевой формы. При температурах ниже 7.1 K спектр состоял из трех линий неправильной

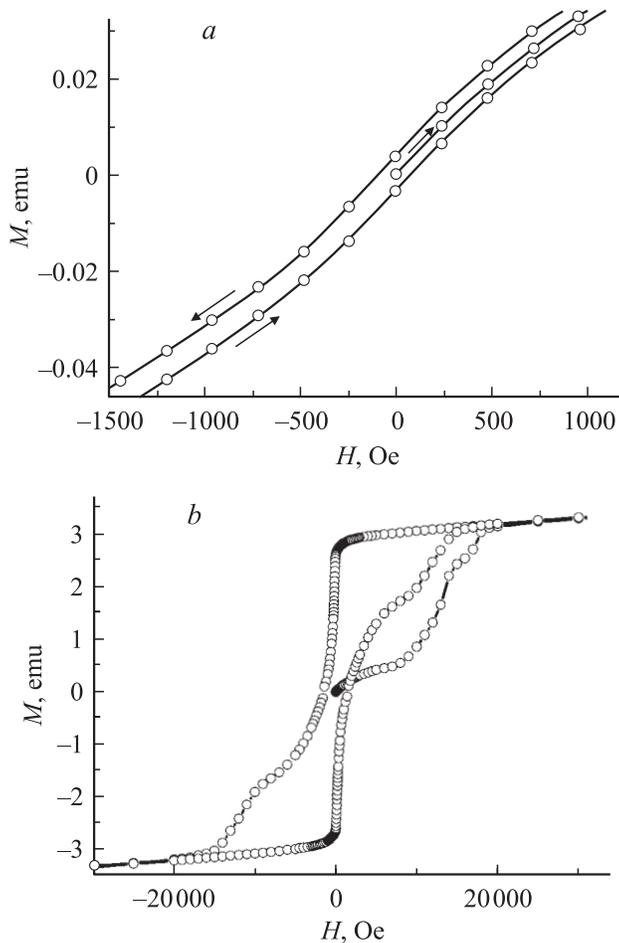
формы (основной спектр), характерных для порошкового образца (вставка на рис. 2, a). Нагрев образца приводил к их смещению и постепенному слиянию, так что при температурах выше 7.1 K спектр наилучшим образом аппроксимировался двумя линиями (рис. 2, a). Основной спектр ЭПР зависел от термической истории: при охлаждении в нулевом магнитном поле (ZFC) спектр выглядел, как показано на рис. 2, a, а при охлаждении в магнитном поле 10 kOe наблюдался магнитный резонанс в нулевом поле (рис. 2, b), свидетельствующий о наличии внутреннего поля в образце и остаточной намагниченности кристалла. Следовательно, наблюдался ферро- или ферримагнитный резонанс в образце. Подтверждением этого факта является петля гистерезиса с коэрцитивной силой на уровне 120 Oe



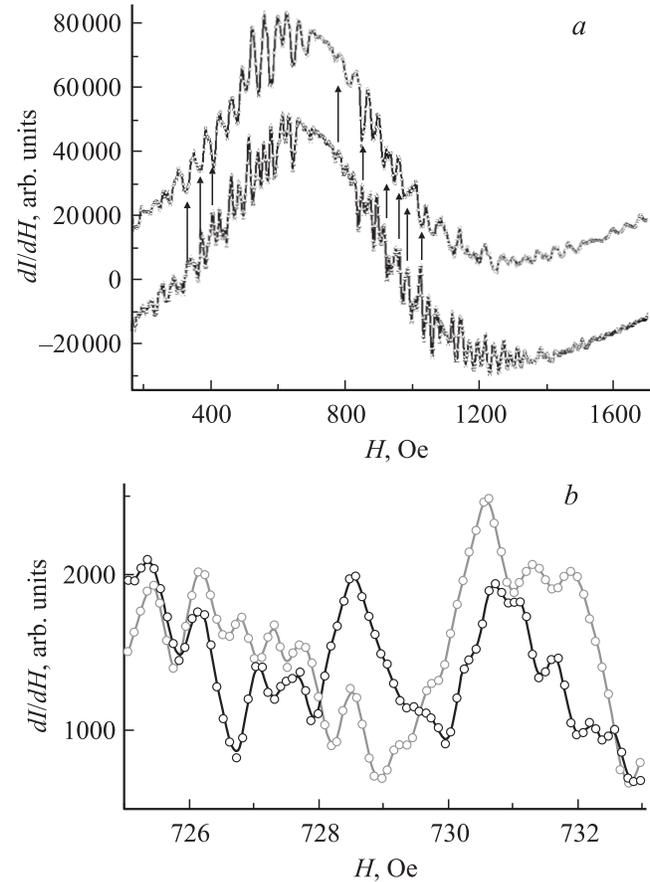
**Рис. 2.** a — спектры ЭПР образца, охлажденного в нулевом магнитном поле, записанные при нескольких температурах: I — 4.3, II — 5.3 и III — 7.1 K. Номера под стрелками относятся к резонансным линиям в спектре при 7.1 K. Стрелками показан ДС при 5.3 K. На вставке показаны спектр при  $T = 100$  K и его аппроксимация двумя лоренцевыми функциями. b — спектр образца, охлажденного в магнитном поле 10 kOe, записанный при 4 K.

(рис. 3, *a*), заметно меньшей по сравнению с кластерами  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{MeCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ , где ее значение составляло 1600 Oe (рис. 3, *b*). Отметим, что вплоть до 50 kOe в исследуемом соединении не наблюдалось скачков намагниченности, свойственных высокоспиновым кластерам марганца. В то же время в исходном образце  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{MeCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ , использованном при синтезе, но не содержащем молекулы ТМТФ, на фоне петли гистерезиса наблюдались скачки намагниченности, возникающие вследствие туннелирования спина в кластерах (рис. 3, *b*).

При 4 К наблюдался только спектр ФМР с приблизительно одинаковым шумом спектрометра на всех участках спектра от 0 до 15 kOe. По мере повышения температуры с шагом 0.1 К на фоне первого максимума ФМР спектра возникал ДС, который занимал участки 300–650 и 850–1300 Oe и представлял собой серию узких линий (рис. 4, *a*). Повторное прохождение спектра в районе возникновения дополнительного сигнала при 5.3 К позволило обнаружить, что границы ДС хорошо воспроизводятся, так же как его отдельные элементы (рис. 4, *a*). Однако повторные прохождения показали, что на фоне воспроизводимых максимумов (отмеченных стрелками) появляются дополнительные



**Рис. 3.** Гистерезис изучаемого соединения (*a*) и порошка  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{MeCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  (*b*).

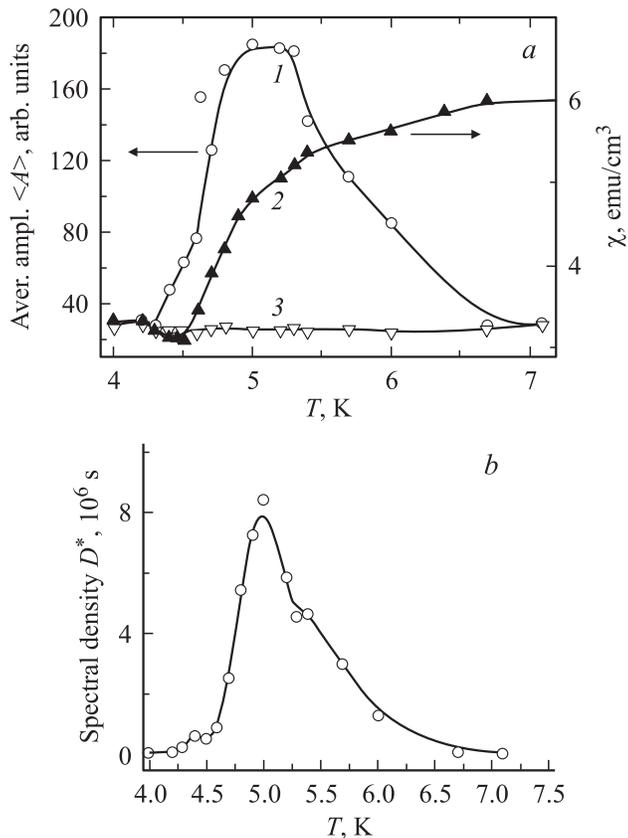


**Рис. 4.** Фрагмент спектра ЭПР, записанный дважды в одинаковых условиях, в области появления дополнительного сигнала при температурах 5.1 (*a*) и 5.3 К (*b*). Длительность развертки поля 10 min в обоих случаях.

линии (рис. 4, *a*). Кроме того, повторяющиеся участки ДС могут быть немного сдвинуты в сторону больших полей на 1–1.5 Oe, а амплитуда отдельных линий может не совпадать с их амплитудой при первом прохождении (рис. 4, *b*). Учитывая, что образец находится в ферромагнитном состоянии, можно предполагать, что этот сдвиг обусловлен гистерезисом (рис. 3, *a*) и небольшим изменением намагниченности образца в процессе нарастания и уменьшения поля при постоянной температуре. Подтверждением этого предположения является тот факт, что основной спектр также чувствителен к магнитной и термической предыстории (рис. 2, *b*). Таким образом, обнаруженный дополнительный спектр магнитного резонанса в целом является воспроизводимым при повторных прохождениях.

Тем не менее для обработки дополнительного спектра были применены подходы, используемые в теории шумов. Для каждой температуры была вычислена средняя амплитуда  $\langle A \rangle$  ДС по формуле

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Delta H} \int_{H_0}^{H_0+\Delta H} f(H) dH.$$



**Рис. 5.** *a* — зависимости средней амплитуды  $\langle A \rangle$  (1), магнитной восприимчивости  $\chi$  (2) и средней амплитуды шума спектрометра (3) от температуры  $T$ ; *b* — зависимость спектральной плотности  $\rho$  ДС от температуры.

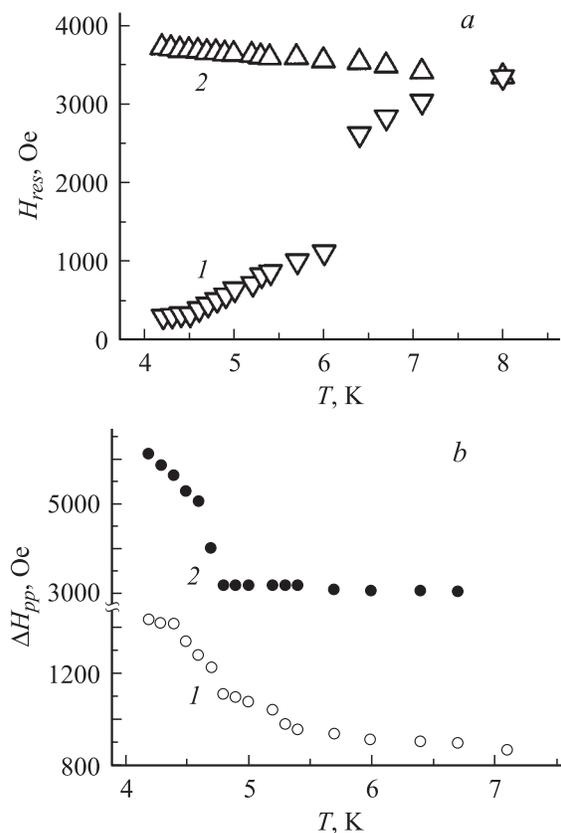
Амплитуда ДС была на несколько порядков величины больше, чем шум спектрометра (рис. 5, *a*). Отметим, что зависимости  $\langle A \rangle$  от различных параметров измерения спектра (амплитуды и частоты модуляции, мощности в резонаторе и др.) сильно отличались от предсказаний теории и экспериментально полученных нами зависимостей для шума спектрометра. Например, увеличение амплитуды модуляции приводило к росту  $\langle A \rangle$ , а рост частоты модуляции приводил к линейному, а не гиперболическому уменьшению  $\langle A \rangle$ , характерному для шума спектрометра [11]. Увеличение мощности до 100 mW приводило к полному исчезновению наблюдаемого ДС. Как непосредственно перед, так и после измерений в аналогичных условиях нами были получены спектры ФМР и ЭПР на других ферромагнитных образцах, в том числе содержащих кластеры  $\text{Mn}_{12}$ , однако ДС не был обнаружен в них. Таким образом, ДС не является шумом спектрометра, а характеризует процессы, происходящие в исследуемом образце в постоянном и микроволновом магнитных полях.

Были также проанализированы и отвергнуты возможности объяснения ДС расстройкой автоматической подстройки частоты спектрометра при возникновении ФМР, нестабильностью температуры образца, а также механи-

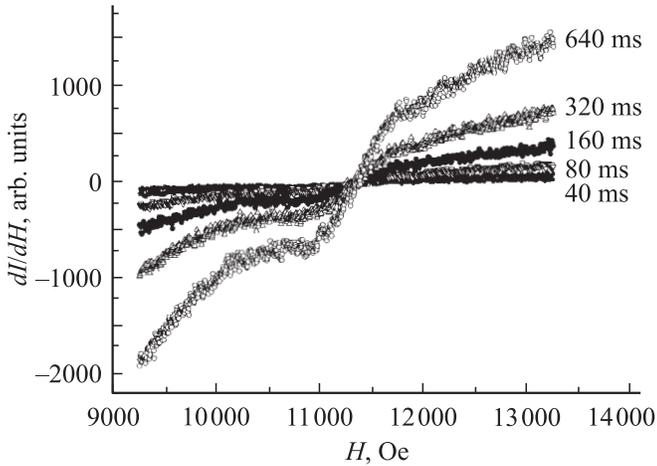
ческими колебаниями, вызванными, например, фазовым переходом, поскольку все эти явления не должны были бы наблюдаться в узких, четко определенных интервалах магнитных полей и температур.

Характеристики основного спектра зависели от температуры. В частности, магнитная восприимчивость  $\chi$ , полученная двойным интегрированием основного спектра, была постоянной от 4 до 4.5 К, а затем резко возрастала одновременно с появлением ДС (рис. 5, *a*). Зависимость спектральной плотности ДС от температуры характеризовалась колоколообразной формой с максимумом при 5 К (рис. 5, *b*). Резонансное поле  $H_{\text{res}}$  для каждой из линий основного спектра, а также ширины резонансных линий  $\Delta H_{pp}$  основного спектра претерпевали резкие изменения в окрестности 5 К (рис. 6). Резкий рост магнитной восприимчивости соединения, а также отсутствие гистерезиса при температурах выше 8 К свидетельствуют о том, что произошел магнитный фазовый переход. Его протекание сопровождалось появлением дополнительного спектра еще одного явления, описанного далее.

В области сильных магнитных полей была обнаружена „ступенька“ на зависимости производной ЭПР сигнала  $dI/dH$  от поля (рис. 7). Эта ступенька появлялась вместе с ДС при 4.5 К и исчезала при температуре 6 К. Иными словами, наблюдалась корреляция ее температурной зависимости с температурной зависимостью амплитуды



**Рис. 6.** Зависимости резонансного значения поля (*a*) и ширины линий (*b*) для линий 1 и 2 в спектре, показанном на рис. 2.



**Рис. 7.** Фрагмент спектра магнитного резонанса в области высоких магнитных полей при различных временах накопления измерений на одну точку от 4 до 640 ms при 5.5 К.

ДС. Поскольку характерной особенностью туннельных спиновых переходов внутри кластеров является сильная зависимость величины скачкообразного намагничивания от скорости развертки магнитного поля [1], была исследована зависимость высоты этой ступеньки от средней скорости развертки постоянного магнитного поля спектрометра. На рис. 7 представлен фрагмент спектра при различных временах его записи. Справа у каждого спектра указано время, в течение которого записывалась каждая из 2000 экспериментальных точек внутри показанного интервала полей. Иными словами, запись всего спектра занимала приблизительно от 1 до 20 минут. При такой скорости прохождения постоянной времени спектрометра всегда оставалась значительно больше, чем время релаксации намагничивания и установления магнитного поля в резонаторе. Поэтому в исследуемом диапазоне времен прохождения аппаратные эффекты не могли повлиять на вид спектра. Обнаружено, что уменьшение времени записи ступеньки ведет к резкому уменьшению ее амплитуды (рис. 7), как это наблюдалось другими авторами для ступенек намагниченности в СКВИД-магнетометре.

#### 4. Обсуждение

Структура спектра ЭПР (рис. 2) сходна с той, о которой сообщалось ранее в [5] для порошков  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{MeCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ , не содержащих донорных молекул ТМТФ. Это позволяет предполагать, что наблюдаемые резонансные линии можно относить к спиновым переходам внутри димеров вблизи пересечения подуровней, расщепленных кристаллическим полем  $D$  и зеемановским взаимодействием. Форма наблюдаемых линий ЭПР искажена в связи с тем, что соединения высокоспиновых кластеров марганца обладают анизотропией  $D$ , и это приводит к специфической форме

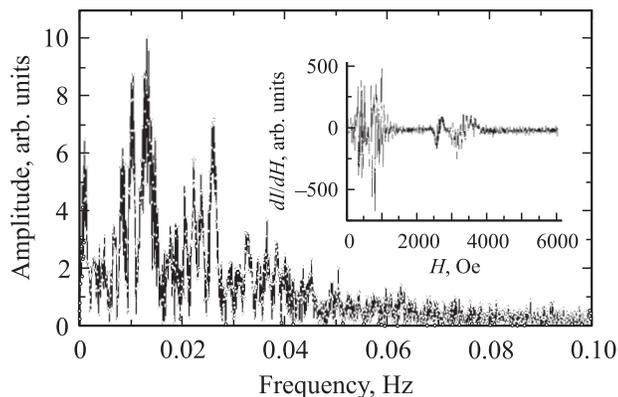
резонансного спектра в порошкообразных образцах. Отсутствие скачков намагниченности на кривой гистерезиса в исследуемом соединении (рис. 3, а) может быть обусловлено тем, что эти скачки оказываются замаскированными в порошкообразном образце вследствие анизотропии отдельных частиц.

Шумоподобные спектры ЭПР, аналогичные нашим спектрам с ДС, наблюдались и ранее в различных системах. В сверхпроводящих гранулированных керамиках шумоподобные спектры имеют неповторяющуюся структуру и возникают вследствие электромагнитных флуктуаций в джозефсоновских переходах на границе зерен, а также вследствие шума, индуцированного абрикосовскими вихрями [12,13]. Повторяющиеся при нескольких измерениях шумоподобные спектры были обнаружены в порошках цеолитов [14–16], где сильно анизотропные частицы дают отдельные линии ферромагнитного резонанса при разных значениях резонансного поля. В [17] теоретически предсказан шумоподобный магнитный резонанс в бистабильных двусосных ферромагнетиках. Еще один вид хаотичных шумоподобных сигналов был обнаружен в спинтронических полупроводниковых приборах, основанных на эффекте гигантского магнитосопротивления [18]. В [18] шум Найквиста в проводящей подсистеме свободных носителей заряда индуцировал соответствующий отклик намагниченности образца, регистрируемый в резонаторе  $X$ -диапазона СВЧ. Однако, на наш взгляд, ни одно из описанных выше явлений не могло стать причиной появления дополнительного спектра ввиду отсутствия тех или иных свойств или признаков.

Однако наиболее вероятным объяснением ДС представляется гипотеза о сложении нескольких эквидистантных спектров, формирующихся от частиц различных ориентаций в порошке. Известно, что переходы ЭПР в кластерах можно наблюдать только при ориентации магнитного поля вдоль оси  $z$  кластера (рис. 1). Спингамильониан многоспиновой системы может быть записан в виде

$$H = -DS_z^2 - BS_z^4 - C(S_+^4 + S_-^4) - g\mu_B(S_z H_z + S_x H_x) + g\mu_B B.$$

Решение задачи о нахождении уровней энергии кластера в магнитном поле приводит к получению набора дискретных пересекающихся уровней [5]. Поэтому спектры ЭПР кластеров марганца обычно содержат 10–12 эквидистантных линий. Поскольку величина кристаллического поля  $D$  сильно анизотропна и зависит от ориентации внешнего поля по отношению к оси  $z$  кластера, в исследуемом нами порошке можно ожидать, что вклад в спектр будут вносить несколько ориентаций кристаллитов, резонансные уровни которых находятся в исследуемом нами диапазоне полей. Для проверки этого предположения и выбора между всеми перечисленными выше возможностями объяснения ДС нами было произведено преобразование Фурье для высокочастотных компонент спектра (рис. 8). При этом из спектра сначала



**Рис. 8.** Фурье-образ спектра ЭПР, полученного вычитанием основного спектра (результат после вычитания показан на вставке).

был вычтен основной сигнал и получен дополнительный сигнал в чистом виде (вставка на рис. 8). Из рис. 8 следует, что обнаруженный дополнительный высокочастотный спектр на самом деле является наложением нескольких эквидистантных спектров с разными амплитудами и частотами. Следовательно, природа наблюдаемого ДС связана с наложением нескольких периодических спектров от различных ориентаций кристаллитов в порошке. Это объясняет и температурную зависимость статистических параметров наблюдаемого спектра. При низких температурах около 4 К рост интенсивности ДС происходит благодаря тому, что вовлекаются все новые и новые переходы. Уменьшение интенсивности при  $T > 5-6$  К, очевидно, связано с уменьшением амплитуды линий, отвечающих отдельным переходам.

Происхождение „ступеньки“ в сильных полях (рис. 7), по-видимому, также связано с тем, что несколько сигналов в спектре ЭПР, обнаруженных ранее в этой области магнитных полей [5–10], смешиваются и приводят к получению линии ступенчатой формы. О том, что этот сигнал отвечает резонансному туннелированию спинов внутри кластеров, свидетельствует сильная зависимость его амплитуды от скорости развертки магнитного поля (рис. 7).

## 5. Выводы

В молекулярном магнетике, синтезированном на основе высокоспиновых кластеров  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{MeCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  и донорных органических молекул ТМТФ, на фоне спектра ФМР в температурном диапазоне 5–7 К обнаружен дополнительный сигнал в виде набора многочисленных узких линий. Установлено, что сигнал имеет резонансную природу и отвечает спиновым переходам в кластерах  $\text{Mn}_{12}$  для нескольких различных ориентаций кристаллитов по отношению к внешнему магнитному полю. Возникновение ДС при 5 К сопровождается многократным увеличением магнитной

восприимчивости образца, а также резкими изменениями параметров спектра ФМР (резонансного поля, шириной линий и интегральных интенсивностей). В области „сильных“ магнитных полей  $\sim 11$  кОе обнаружен магниторезонансный сигнал, интенсивность которого зависит от скорости развертки магнитного поля.

Авторы признательны Ягубскому Э.Б. и Куц Н.Д. за предоставленные образцы, а также участие в обсуждении полученных данных.

## Список литературы

- [1] S.J. Blundell, F.L. Pratt. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, R 771 (2004).
- [2] J.R. Long, P. Yang. In *Chemistry of Nanostructured Materials*. World Scientific Publishing, Hong Kong (2003). 291 p.
- [3] R.P. Shibaeva, E.B. Yagubskii. *Chem. Rev.* **104**, 5347 (2004).
- [4] D. Jaccard, H. Wilhelm, D. Jérôme, J. Moser, C. Carcel, J.M. Fabre. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, L 89 (2001).
- [5] R. Blinc, P. Ceve, D. Arçon, N.S. Dalal, R.M. Achey. *Phys. Rev. B* **63**, 212 401 (2001).
- [6] S. Hill, S. Maccagnano, Kyungwha Park, R.M. Achey, J.M. North, N.S. Dalal. *Phys. Rev. B* **65**, 224 410 (2002).
- [7] J.R. Friedman. *J. Supercond.* **12**, 6 (1999).
- [8] K. Petukhov, S. Hill, N.E. Chakov, K.A. Abboud, G. Christou. *Phys. Rev. B* **70**, 054 426 (2004).
- [9] A.L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli. *Phys. Rev. B* **56**, 8192 (1999).
- [10] S. Hill, J.A.A.J. Perenboom, N.S. Dalal, T. Hathaway, T. Stalcup, J.S. Brooks. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2453 (1998).
- [11] Ch.P. Poole. *Electron Spin Resonance. A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*. Interscience, N.Y. (1967). 557 p.
- [12] C. Topachy, E.A. Harrisz. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 1267 (1997).
- [13] A. Dulcic, B. Ravkin, M. Pozek. *Europhys. Lett.* **10**, 5938 (1989).
- [14] V.F. Yudanov, O.N. Mart'yanov, Yu.N. Molin. *Chem. Phys. Lett.* **284**, 435 (1998).
- [15] M.M. Yulikov, O.N. Mart'yanov, V.F. Yudanov. *Appl. Magn. Res.* **23**, 1 (2002).
- [16] M.M. Yulikov, O.N. Mart'yanov, V.F. Yudanov. *J. Structur. Chem.* **41**, 883 (2000).
- [17] A.N. Grigorenko, P.I. Nikitin. *Magnetics. IEEE Transactions* **31**, 2491 (1995).
- [18] N.A. Stutzke, S.L. Burkett, S.E. Russek. *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 1167 (2003).