

05,12

Переходы между квантовыми состояниями спин-солитонной структуры в молекулярных магнетиках $[\text{Mn}\{(R/S)\text{-}pn\}]_2[\text{Mn}\{(R/S)\text{-}pn\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$

© Р.Б. Моргунов^{1,2}, М.В. Кирман¹, А.Д. Таланцев¹

¹ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

² Московский государственный гуманитарный университет им. М.А. Шолохова, Москва, Россия

E-mail: morgunov2005@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 6 марта 2015 г.)

При размагничивании молекулярного магнетика $[\text{Mn}\{(R/S)\text{-}pn\}]_2[\text{Mn}\{(R/S)\text{-}pn\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ в узкой области магнитных полей, близких к коэрцитивной силе, наблюдается серия скачков магнитного момента (до пяти штук) амплитудой 1–10% от намагниченности насыщения. При понижении температуры наблюдается рост критического магнитного поля, при котором стартует серия скачков размагничивания. Полученные экспериментальные данные согласуются с теоретическими предсказаниями о скачкообразных переходах между кривыми намагничивания при достижении критических значений магнитного поля, обусловленных квантованием энергии спиновых солитонов.

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

1. Введение

В молекулярных магнетиках с хиральной магнитной структурой обнаружены нелинейные спиновые возбуждения, генерируемые микроволновым магнитным полем [1], бистабильность ферромагнитного резонанса, достигаемая при аномально низкой мощности микроволновой накачки [2], торможение доменных стенок периодическим потенциальным рельефом Пайерлса [3]. В недавней теоретической работе [4] показано, что в магнитохиральных кристаллах может происходить скачкообразное изменение магнитного момента при достижении критического магнитного поля, отвечающего зарождению спиновых солитонов в несоразмерной магнитной структуре. Могут иметь место также скачки намагниченности другой природы, связанные с перегруппировкой спинов в ферромагнитные и антиферромагнитные участки линейных цепочек атомов, из которых построен молекулярный кристалл [5]. Наконец, скачки Баркгаузена, обнаруживаемые во многих неорганических магнетиках, также никогда ранее не наблюдались и не обсуждались в молекулярных магнетиках, хотя предварительные эксперименты [3] показывают, что динамика доменных стенок в них отличается от классических предсказаний, а ее исследование представляет существенный интерес. Таким образом, теоретические предсказания, предварительные эксперименты и сложившиеся представления о нелинейных возбуждениях в молекулярных магнетиках свидетельствуют о необходимости целенаправленного поиска откликов намагниченности на нелинейные стохастические процессы, развивающиеся в них в магнит-

ном поле. Работы, в которых были бы обнаружены нелинейные отклики намагниченности хиральных цепочечных магнетиков на приложение внешнего магнитного поля, отсутствуют в литературе, за исключением опытов в переменном магнитном поле, в которых была обнаружена третья гармоника нелинейной магнитной восприимчивости [6]. Наличие такой гармоники может объясняться, на наш взгляд, многими классическими механизмами намагничивания, в то время как обнаружение скачкообразного намагничивания/размагничивания значительно сужает круг возможных механизмов, формирующих нелинейные спиновые возбуждения в кристаллах. Поэтому целью настоящей работы было осуществление прецизионных магнитных измерений для поиска нелинейных эффектов намагничивания/размагничивания в детально исследованных ранее монокристаллах хирального магнетика $[\text{Mn}\{(R/S)\text{-}pn\}]_2[\text{Mn}\{(R/S)\text{-}pn\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ [7,8].

2. Образцы и методика экспериментов

Детали химического синтеза, рентгеноструктурный анализ и результаты экспресс-теста на магнитные свойства кристаллов $[\text{Mn}\{(R/S)\text{-}pn\}]_2[\text{Mn}\{(R/S)\text{-}pn\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ подробно описаны в [7,8]. Нами был использован монокристалл в виде пластинки размером $1.5 \times 0.5 \times 0.1$ mm, ось легкого намагничивания которого была ориентирована вдоль поля магнитометра. Для измерения магнитного момента M образцов в нашей работе был использован SQUID-магнетометр MPMS 5XL Quantum Design.

В режиме постоянного магнитного поля $H = 0-50$ кОе была проведена серия измерений $M(H)$ с различным шагом сканирования по полю $\Delta H = 0.2-2$ Ое. Уменьшение развертки магнитного поля позволяло провести детальное измерение магнитного момента: 125 точек на интервал поля 5–30 Ое. Время измерения магнитного момента составляло 10 с. Допустимая погрешность измерений магнитного момента составляла $\sim 10^{-7}$ ед. Измерения проводились в диапазоне температур $T = 2-50$ 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. В качестве проверочного образца был выбран органический магнетик с близкими параметрами (температурой Кюри и коэрцитивной силой).

3. Экспериментальные результаты

Для образцов были получены петли гистерезиса при различных температурах ниже температуры Кюри (рис. 1). Магнитный момент ферримагнитного образца в насыщении M_s составлял $2\mu_B$ (μ_B — магнетон Бора), что соответствует антипараллельной ориентации спинов ионов Mn^{2+} ($S_1 = 5/2$) и ионов Cr^{3+} ($S_2 = 3/2$). Коэрцитивная сила составляла $H_{coer} = 7.5$ Ое при 2 К.

На кривой размагничивания $M(H)$ наблюдались скачки магнитного момента в узком диапазоне магнитных полей (рис. 1, 2, *a*), близких к коэрцитивной силе. Скачки магнитного момента устойчиво воспроизводятся только при размагничивании образца и отсутствуют при намагничивании (рис. 1, 2, *a*). На рис. 2, *b* для сравнения приведены теоретические зависимости намагничённости образца от магнитного поля, полученные в [4] при исследовании процесса образования спиновых солитонов в магнитной хиральной кристаллической решетке.

По максимумам на полевых зависимостях производной магнитного момента $dM/dH(H)$ можно было различать скачки и определять их точное положение (рис. 3). На вставке к рис. 3 показана производная от теоретической кривой намагничивания, полученной в [4] для хиральной спин-солитонной кристаллической решетки. На любых других образцах, в которых не могла возникнуть солитонная спиновая структура, не наблюдалось скачков магнитного момента даже при значительно большей точности измерения, чем исключались аппаратные ошибки.

При исследовании скачков намагничённости, несмотря на их хорошую воспроизводимость, индивидуальное критическое поле для каждого скачка и его амплитуда могли произвольно варьироваться, т.е. скачки были стохастическими. Наименьшие скачки намагничённости составляли $\Delta M_{min} = 0.01M_s - 0.05M_s$, а наибольшие — $\Delta M_{max} = 0.1M_s - 0.15M_s$. Средняя величина скачка составляла $\sim 0.08M_s$. Учитывая, что время измерения

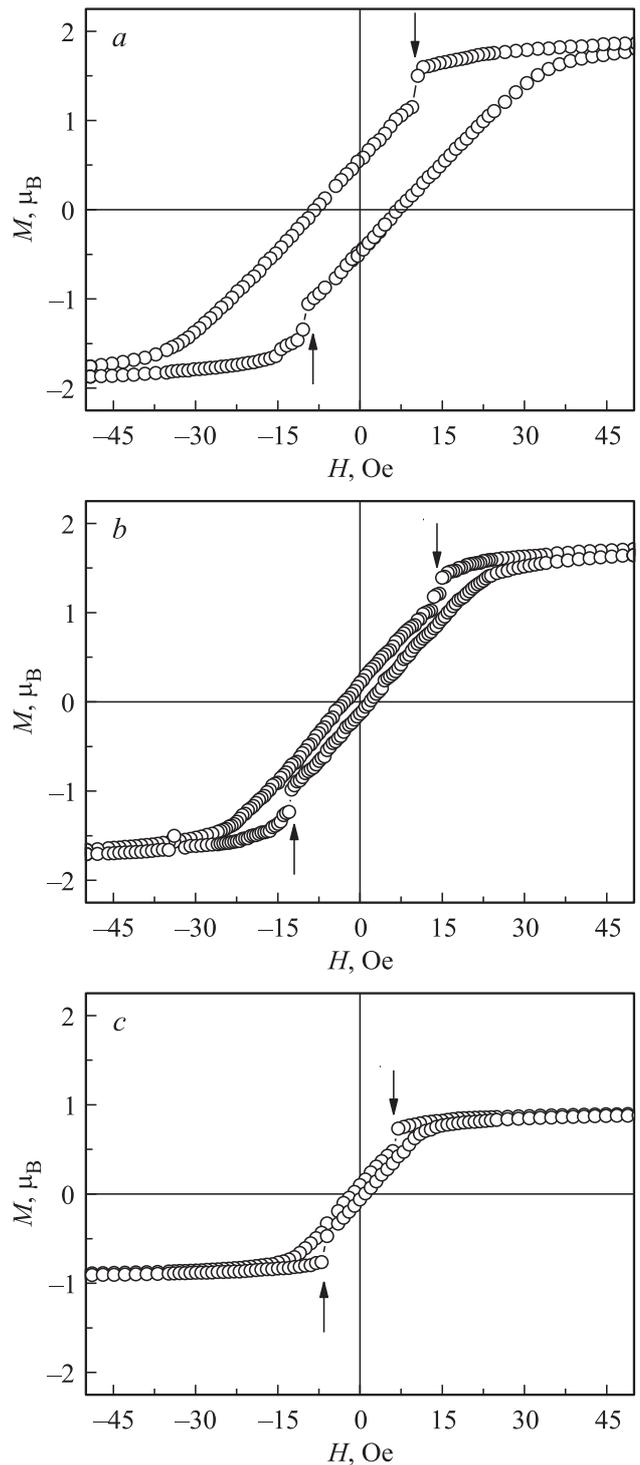


Рис. 1. Петли гистерезиса магнитного момента при температурах 2 (*a*), 10 (*b*), 45 К (*c*). Стрелками показаны магнитные поля, при которых стартуют серии скачков размагничивания.

магнитного момента в магнитометре было довольно длительным (составляло 10 с), можно предполагать, что регистрируемые нами крупные скачки могут быть огибающими большого числа мелких событий, недоступных для обнаружения в рамках данной методики

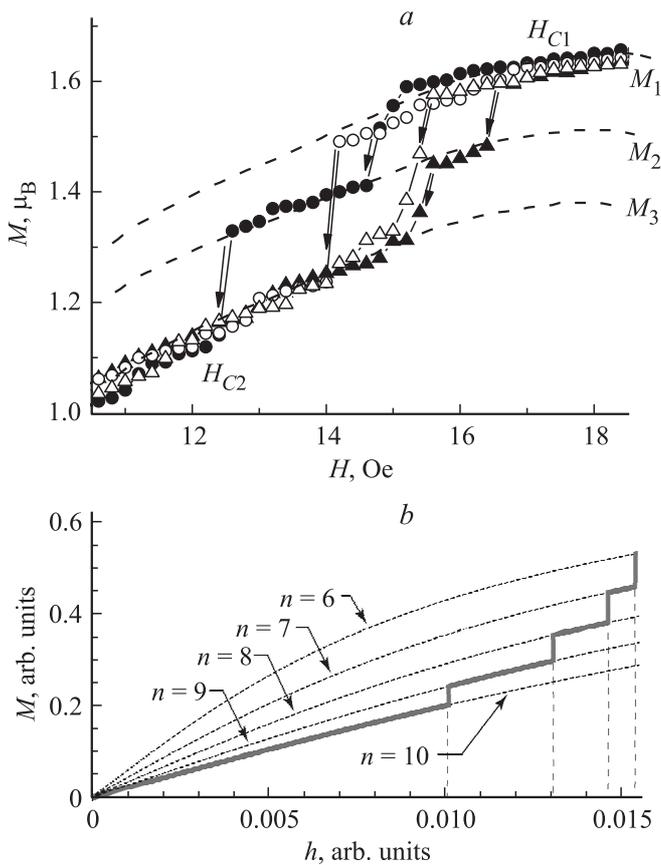


Рис. 2. *a)* Фрагменты четырех кривых размагничивания $M(H)$, представленные разными типами точек, при температуре 8 К. Стрелками показаны критические значения магнитных полей, при которых начинается (H_{C1}) и заканчивается (H_{C2}) серия скачков магнитного момента. Штриховыми линиями схематично показаны теоретические кривые размагничивания, между которыми происходят скачки магнитного момента. *b)* Теоретические зависимости $M(h)$, полученные в [4] для описания хиральной солитонной решетки; $h = g\mu_B H / JS$, где g — g -фактор, μ_B — магнетон Бора, H — магнитное поле, J — обменный интеграл, S — спин.

по причине большого значения постоянной времени измерения.

Поскольку магнитное поле, при котором возникал индивидуальный скачок, варьировалось, в качестве параметров, характеризующих прерывистое размагничивание, были выбраны значения магнитного поля, при которых начинается (H_{C1}) и заканчивается (H_{C2}) серия скачков (рис. 2, *a*). Повышение температуры приводит к уменьшению магнитного поля H_{C1} , при котором происходит первый в серии скачок магнитного момента (рис. 4).

4. Обсуждение результатов

В литературе обсуждается два типа нелинейных спиновых возбуждений в хиральных молекулярных маг-

нетиках: доменные стенки [3] и хиральные спиновые солитоны [4]. Обсудим возможность реализации скачков намагниченности при эволюции каждого из этих объектов в магнитном поле. Из литературы [9] известно, что на кривых намагничивания и размагничивания могут наблюдаться скачкообразные (необратимые) изменения магнитного момента — скачки Баркгаузена. Их появление может быть связано с необратимым смещением границы между доменами (доменной стенки), преодолевая неоднородности, внутренние напряжения, изменение градиента поверхностной плотности энергии и т. п. Причины скачков Баркгаузена могут заключаться также в распаде монодоменного состояния и зародышеобразовании, а также в смыкании доменных границ.

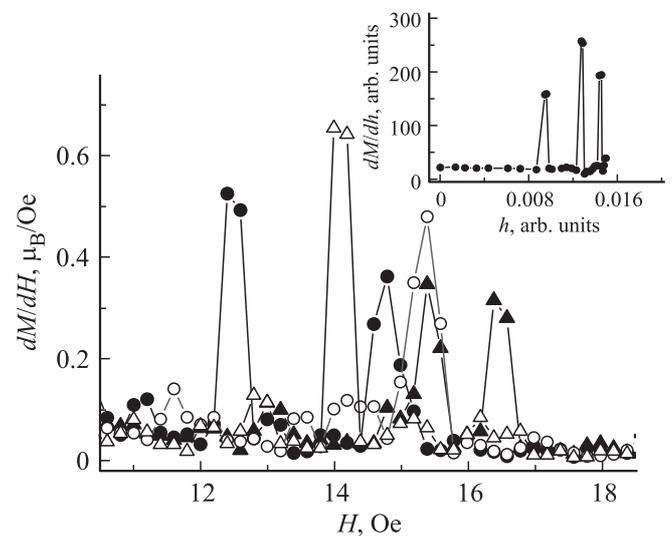


Рис. 3. Фрагменты четырех зависимостей производных магнитного момента dM/dH от магнитного поля H при температуре 8 К (см. рис. 2, *a*). На вставке — производная теоретической кривой $dM/dh(h)$ (рис. 2, *b*).

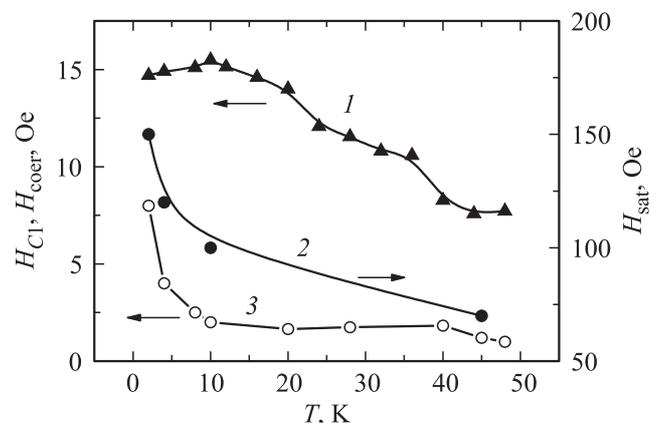


Рис. 4. Температурные зависимости величины критического магнитного поля $H_{C1}(T)$, при котором начинается серия скачков магнитного момента (1), магнитного поля $H_{sat}(T)$, при котором достигается насыщение (2), и коэрцитивной силы $H_{coer}(T)$ (3).

Как правило, скачок Баркгаузена (ΔM) захватывает значительно меньшую область ΔV , чем область спонтанной намагниченности, занимаемая одним доменом. В наших экспериментах средний объем образца, вовлеченный в каждый скачок намагниченности, составляет $\Delta V = 0.04V = 0.003 \text{ mm}^3$, т.е. несколько процентов от образца вовлечено в формирование скачка. Хотя наблюдаемые 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 скачка магнитного момента значительно превышает характерные значения для скачков Баркгаузена $\sim 10^{-4} \text{ s} \ll 10 \text{ s}$, известные из литературы.

2. Температурная зависимость верхней границы интервала магнитных полей, в котором наблюдаются скачки, оказывается иной по сравнению с температурными зависимостями коэрцитивной силы $H_{\text{coer}}(T)$ и поля насыщения $H_{\text{sat}}(T)$ (рис. 4), в то время как для скачков Баркгаузена зависимости этих характеристик от температуры должны коррелировать с температурной зависимостью поля скачков.

3. Наблюдаемые нами скачки происходят только при размагничивании образца, тогда как скачки Баркгаузена обычно наблюдаются независимо от направления разворотки магнитного поля.

Другой причиной скачков намагниченности может быть переход из соразмерной в несоразмерную магнитную фазу, который сопровождается образованием хиральной спин-солитонной решетки [4]. Спин-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

$$H_s = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \mathbf{D} \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j - 2\mu_B \mathbf{H} \sum_i S_i. \quad (1)$$

При условии $D/J \neq 0$ основное состояние системы характеризуется волновым числом модулированной структуры $Q_0 = \arctg(D/J)$. Нарастание внешнего магнитного поля приводит к превращению хиральной солитонной структуры в соразмерную коллинеарную фазу, а размагничивание должно приводить к противоположному эффекту — скачкообразному появлению хиральных спиновых солитонов с участками спинов, направленных противоположно общей намагниченности образца в насыщении. В рамках этой модели уменьшение внешнего магнитного поля должно сопровождаться скачкообразным изменением намагниченности образца. Численный расчет [4] показал, что магнитное поле приводит к образованию числа 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 n ступенек на полевой зависимости намагниченности. 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 [4] получили число скачков $n_{\text{max}} = 10$.

Если рассматривать наши кристаллы, то известное из предыдущих работ значение $D/J = 0.05$ [10] приводит к параметру $Q_0 = 0.04996$, который при $N = 410$ дает число скачков $n_{\text{max}} = 3$, близкое к наблюдаемому числу в наших опытах (рис. 2, *a*). Сравнение экспериментальных данных (рис. 2, *a*) с теоретическими предсказаниями (рис. 2, *b*) обнаруживает качественное сходство. На рис. 2, *a* штриховыми линиями показаны предполагаемые зависимости магнитного момента образца от температуры для случая магнитных солитонов разной длины в них $M_1(T)$, $M_2(T)$, $M_3(T)$. На рис. 2, *b* пунктирными линиями показаны аналогичные расчетные зависимости для образца $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ [4]. 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, причины возникновения скачков намагниченности можно объяснить в рамках спин-солитонной модели в хиральной магнитной решетке, возникшей в результате конкуренции обменного взаимодействия Гейзенберга и Дзялошинского–Мории, а также зеемановского взаимодействия системы с внешним магнитным полем. Отметим, что в рамках модели [4] намагничивание и размагничивание образца должны приводить к появлению скачков, в то время как в наших экспериментах скачки наблюдаются только при размагничивании. Мы пока не можем объяснить причину этого расхождения.

Наконец, применительно к цепочечным кристаллам в литературе описывается еще один механизм формирования плато на кривых намагничивания, способный приводить к скачкообразному изменению магнитного момента. В [5] теоретически предсказаны возникновение плато намагниченности и магнитокалорический эффект при перестройке антиферромагнитных фрагментов спиновых цепочек в ферромагнитную конфигурацию под действием внешнего магнитного поля. Для этого кристаллы должны быть построены из цепочек атомов с чередующимися спинами разной величины, связанными антиферромагнитными взаимодействиями (ферромагнитные цепочки). Это условие выполняется для кристаллов, исследуемых в данной работе. Однако применимость развитой в [5] теории к представленным экспериментальным данным вызывает сомнение потому, что десятикратное изменение температуры в [5] практически не изменяет границ диапазона магнитного поля, в

котором должны были бы наблюдаться скачки и плато намагниченности.

5. Заключение

В магнитохиральных металлоорганических кристаллах $[\text{Mn}\{(R/S)\text{-}pn\}]_2[\text{Mn}\{(R/S)\text{-}pn\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ обнаружены стохастические скачки размагничивания, возникающие в узкой области магнитных полей, близких к коэрцитивной силе. При повышении температуры эта область смещается в слабые поля. Анализ параметров скачков (величины, времени ступеньки, критического значения поля скачка и его зависимости от температуры) не позволяет отнести их к скачкам Баркгаузена. Показано, что физическая природа скачков магнитного момента может быть объяснена в рамках модели спин-солитонной хиральной решетки.

Список литературы

- [1] R.B. Morgunov, M.V. Kirman, K. Inoue, Y. Tanimoto, J. Kishine, A.S. Ovchinnikov, O. Kazakova. *Phys. Rev. B* **77**, 184 419 (2008).
- [2] R.B. Morgunov, F.B. Mushenok, O. Kazakova. *Phys. Rev. B* **82**, 134 439 (2010).
- [3] F. Mushenok, O. Koplak, R. Morgunov. *Eur. Phys. J. B* **84**, 219 (2011).
- [4] J. Kishine, I.G. Bostrem, A.S. Ovchinnikov, V.I.E. Sinitsyn. *Phys. Rev. B* **89**, 014 419 (2014).
- [5] A.S. Boyarchenkov, I.G. Bostrem, A.S. Ovchinnikov. *Phys. Rev. B* **76**, 224 410 (2007).
- [6] M. Mito, K. Iriguchi, H. Deguchi, J. Kishine, Y. Yoshida, K. Inoue. *J. Appl. Phys.* **111**, 103 914 (2012).
- [7] K. Inoue, H. Imai, P.S. Ghalsasi, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Okawa, J.V. Yakhmi. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 4242 (2001).
- [8] J. Kishine, K. Inoue, Y. Yoshida. *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **159**, 82 (2005).
- [9] В.М. Рудяк. *УФН* **101**, 429 (1970).
- [10] J. Kishine, K. Inoue, K. Kikuchi. *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 1386 (2007).