

05

## Определение периода несоразмерной магнитной структуры методом ФМР в хиральных металлоорганических кристаллах

© Ф.Б. Мушенок<sup>1</sup>, М.В. Кирман<sup>1</sup>, О.В. Коплак<sup>2</sup>, Р.Б. Моргунов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка, Московская обл., Россия

<sup>2</sup> Киевский национальный университет им. Т. Шевченко,  
Киев, Украина

E-mail: mushenokf@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 8 ноября 2011 г.)

В спектрах ферромагнитного резонанса (ФМР) хирального молекулярного ферримагнетика  $[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}]_2[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$  обнаружена последовательность максимумов микроволнового поглощения, которая, как показано, соответствует сплин-солитонному резонансу. Установлено, что эта последовательность соответствует резонансу на несоразмерной магнитной структуре, индуцированной конкуренцией симметричного и антисимметричного обменных взаимодействий. На основе спектров ФМР и их зависимости от температуры оценены параметры модулированной магнитной структуры.

### 1. Введение

Магнитоупорядоченные материалы с несоразмерной магнитной структурой являются объектом пристального изучения физики твёрдого тела и наук о материалах [1]. С одной стороны, интерес к подобным соединениям обусловлен возможностью обнаружения новых типов магнитного упорядочения и топологических структур, таких как магнитные кинк кристаллы [2], магнитные вихри [3], статические и динамические солитоны [4]. С другой стороны, многие материалы с несоразмерной магнитной структурой обладают пьезоэлектрическими свойствами (т.е. являются мультиферроиками) и могут быть использованы для создания устройств спинтроники [5].

В настоящее время основными способами изучения несоразмерных магнитных структур являются методы нейтронной и мюонной дифракции [6,7]. Однако проведение таких экспериментов часто недоступно и весьма дорого. Вместе с тем существуют работы, в которых предсказывается влияние несоразмерной магнитной структуры на спектры высокочастотных спиновых возбуждений [8,9]. Из этих работ следует, что параметры несоразмерных магнитных структур могут быть определены из экспериментов по ферромагнитному резонансу (ФМР). Авторам известно лишь о единичных попытках исследования несоразмерных магнитных структур методом ФМР [10,11]. Поэтому целью данной работы является установление взаимосвязи между теоретически рассчитанной несоразмерной магнитной структурой [8,9] и спектром спиновых возбуждений, а также оценка обменных и геометрических параметров несоразмерной магнитной структуры на примере хирального молекулярного ферримагнетика  $[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}]_2[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ .

### 2. Методика экспериментов

$[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}]_2[\text{Mn}\{(\text{R/S})\text{-pn}\}_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ -монокристаллы были получены в виде плоских игл желтого цвета (Yellow Needle, далее YN) в реакции  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$  и (S)-1,2-диаминопропана дигидрохлорида ((S)-pn  $2\text{HCl}$ ) в молярном отношении 2:3:3 в смеси метанола с водой в аргоновой атмосфере [12]. Рентгеноструктурный анализ гексагонального кристалла YN выявил формирование трехмерной хиральной сетки (рис. 1). Четыре цианидные группы  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+}$  ионов координированы с  $\text{Mn}^{2+}$  ионами и формируют биметаллические геликоидальные петли с осью, параллельной кристаллографической оси *c*. Основные закономерности изменения спектров YN с температурой были установлены в работе [12,13]: наличие перехода в ферримагнитное состояние при  $T_c = 53$  К, направление оси легкого намагничивания вдоль кристаллографической оси *c*, а также малость влияния анизотропии формы и наличие спектров с множеством узких линий.

В экспериментах использовали спектрометр ЭПР X-диапазона частоты микроволнового магнитного поля ( $\sim 9.5$  GHz) Bruker EMX с прямоугольным резонатором типа  $H_{102}$ , частотой модуляции 100 kHz и диапазоном развертки постоянного магнитного поля  $B_0 = 0-1.5$  Т. Диэлектрические прозрачные кристаллы помещали в пучность магнитной составляющей микроволнового поля. Добротность резонатора была постоянной в процессе измерений  $Q = 12\,000 - 13\,000$  при  $T = 4$  К. Измеряемый сигнал магнитного резонанса был пропорционален первой производной мнимой части магнитной восприимчивости кристалла  $d\chi/dH$ . Температуру варьировали в диапазоне  $T = 4-290$  К в криостате ESR900 Oxford Instruments. В диапазоне 4–10 К температура в процессе записи спектров поддерживалась с точностью  $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ .

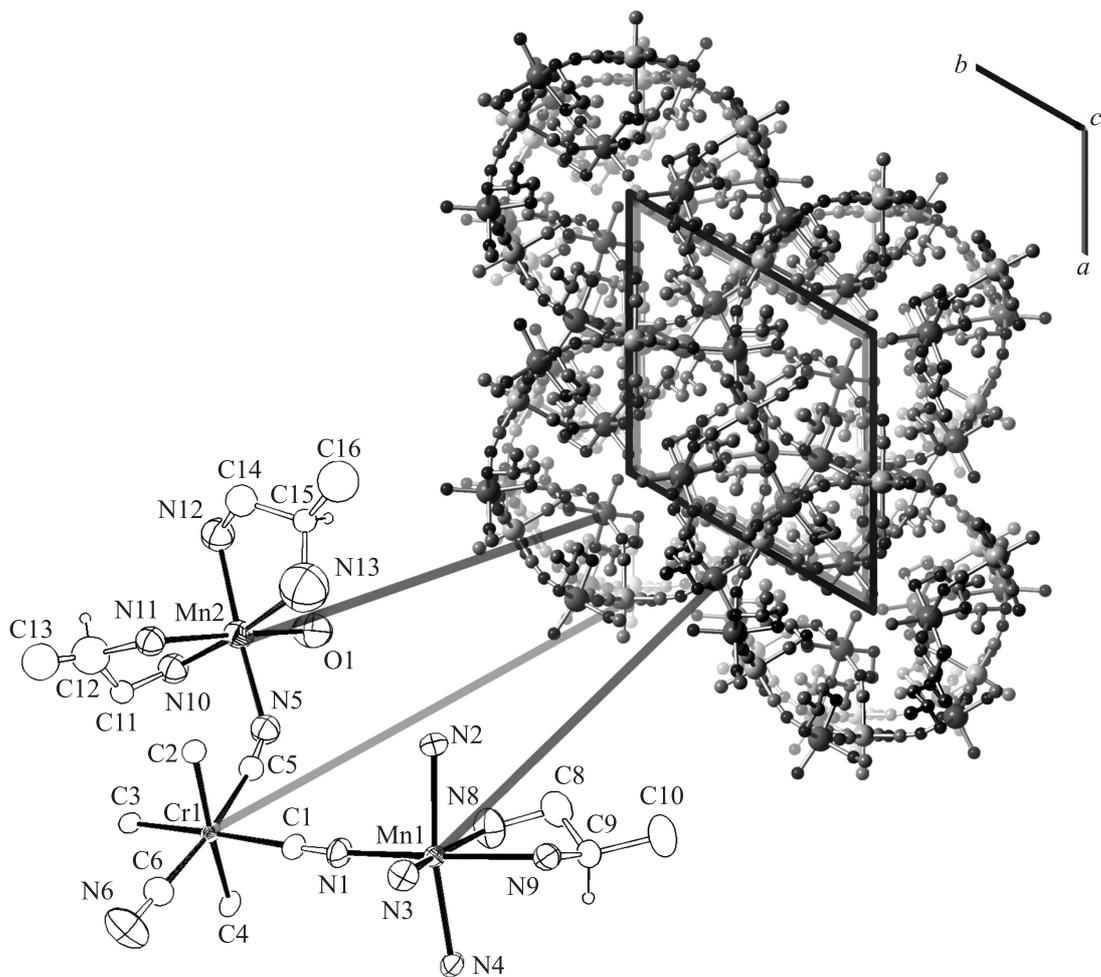


Рис. 1. Атомная структура кристаллов YN.

Мощность СВЧ в резонаторе составляла  $10^{-4}$  W. Специальные меры предосторожности были предприняты для контроля частоты микроволнового поля, которая поддерживалась с помощью АПЧ постоянной, измерялась электронным частотомером с периодом 0.5 s, и в процессе измерений ее вариации не превышали  $10^{-6}$  от основной частоты спектрометра, в том числе при попадании в условия резонанса. Исследуемый образец запаивали в кварцевой ампуле, наполненной аргоном.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Спектры ФМР кристаллов YN, полученные при ориентации магнитного поля вдоль оси образца  $c$ , содержат последовательность 10–20 линий сходной формы, убывающих в сторону сильных магнитных полей (рис. 2). С увеличением температуры  $T$  от 4 до 45 K наблюдается плавное увеличение резонансного поля  $H_0$  линии с максимальной амплитудой. В работе [13] показано, что такая последовательность линий ФМР не может быть

объяснена спин-волновым резонансом или поверхностными модами, а обусловлена хиральным распределением спиновой плотности. С увеличением угла  $\Theta$  между магнитным полем  $H$  и осью кристалла  $c$  количество

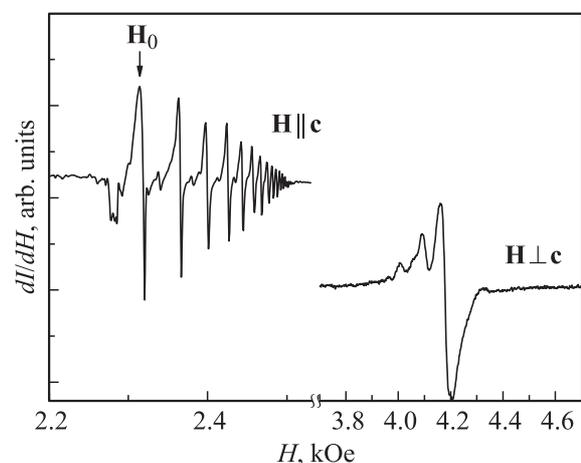


Рис. 2. Спектры ФМР кристаллов YN при  $H \parallel c$  (верхний) и  $H \perp c$  (нижний),  $T = 30$  K.

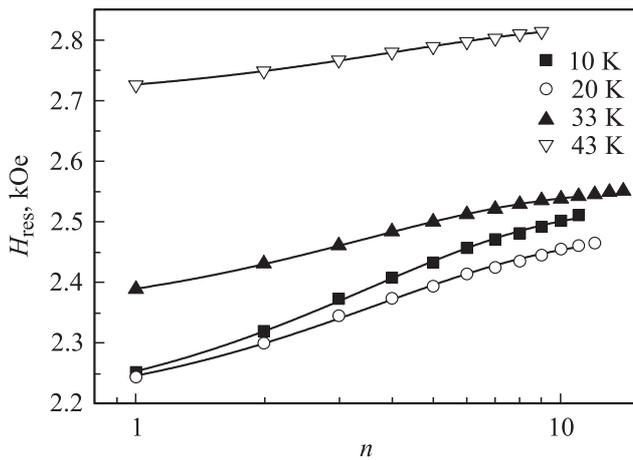


Рис. 3. Зависимости резонансного поля  $H_{\text{res}}$  линий ФМР от номера резонансного пика  $n$ ,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ . Сплошной линией показана аппроксимация выражением (3).

наблюдаемых линий уменьшается и при  $\Theta = 40^\circ$  эта последовательность полностью исчезает. Вместо неё в спектре ФМР появляется последовательность линий, убывающих в сторону слабых магнитных полей и соответствующих спин-волновому резонансу (см. рис. 2) [13]. В настоящей работе будет рассмотрена только ориентация кристалла, в которой  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ .

Хиральность кристаллической структуры YN и отсутствие в ней центра инверсии приводит к наличию антисимметричного обменного взаимодействия Дзялошинского–Мории [14,15]. Конкуренция симметричного  $J$  и антисимметричного  $D$  обменного взаимодействия приводят к образованию несоизмерной магнитной структуры, например, типа „простая спираль“ [1], в которой при перемещении вдоль оси  $z$  распределение спиновой плотности изменяется по закону  $\varphi = kz$ , где  $k$  — волновой вектор модулированной структуры. В использованной нами ориентации кристалла YN ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ ) магнитное поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль оси геликоидальных петель (см. рис. 1). В этом случае на длине геликоидальных петель можно выделить участки, в которых магнитное поле перпендикулярно волновому вектору модулированной структуры  $\mathbf{k}$ . В такой ориентации магнитное поле приводит к образованию периодической структуры, состоящей из участков соразмерной фазы, разделённых доменными стенками — солитонами [1]. Такая магнитная структура получила название хиральной солитонной решетки (chiral soliton lattice) или магнитного кинк-кристалла (magnetic kink crystal, MKC) [1,2,16] и была обнаружена ранее в неорганических соединениях, таких как  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  [17]. Распределение спиновой плотности в MKC подчиняется уравнению [1]

$$\cos[\varphi(z)/2] = \text{sn}(2Kz/L_{\text{kink}}), \quad (1)$$

где  $L_{\text{kink}} = \frac{8KE}{\pi Q_0}$  — период MKC решетки,  $K$ ,  $E$  — полные эллиптические интегралы первого и второго рода с

эллиптическим модулем  $\kappa (\kappa \in [0; 1])$ ,  $Q_0$  — период обратной решетки MKC при  $H = 0$ . Величина эллиптического модуля определяется условием  $\sqrt{H/H_{\text{flip}}} = \kappa/E(\kappa)$ . Период  $L_{\text{kink}}$  логарифмически возрастает с увеличением магнитного поля  $H$ , и при некотором критическом значении  $H_{\text{flip}}$  решетка MKC переходит в соразмерную магнитную структуру ( $L \rightarrow \infty$ ) с магнитными моментами, упорядоченными вдоль магнитного поля  $\mathbf{H}$ .

Резонансная частота поглощения микроволновой мощности на MKC структуре определяется выражением [18]

$$\frac{\hbar\omega_n}{\varepsilon_0} = \frac{n\pi}{\log(A/\sqrt{1-H/H_{\text{flip}}})}, \quad (2)$$

где  $\omega_n$  — резонансная частота  $n$ -й моды поглощения,  $\varepsilon_0 = \frac{JS^2\pi Q_0 c}{4E}$  — величина, характеризующая энергию спин-солитонных возбуждений;  $S$  — спин магнитных центров,  $c$  — период кристаллической решетки,  $A = 4$  — параметр, определяемый типом магнитной структуры. Для случая фиксированной частоты  $\omega$  выражение (2) принимает вид

$$H_n = H_{\text{flip}} \left[ 1 - A^2 \cdot \exp\left(\frac{-2\pi n \varepsilon_0}{\hbar\omega}\right) \right]. \quad (3)$$

Уравнение (3) с высокой точностью описывает зависимость резонансного поля  $H_{\text{res}}$  линий ФМР от их номера  $n$  в диапазоне температур 4–50 К (рис. 3). Из аппроксимации зависимостей  $H_{\text{res}}(n)$  были определены температурные зависимости поля фазового перехода  $H_{\text{flip}}$ , характерной энергии  $\varepsilon_0$  и параметра  $A$  (рис. 4). Рассмотрим эти зависимости. В нашей работе получено значение  $\varepsilon_0 \sim 10^{-4}$  meV, что соответствует резонансу в гигагерцевом диапазоне. В то же время, в теоретической работе [18] предсказано значение  $\varepsilon_0 \sim 1-10$  meV, что соответствует резонансу в терагерцевом диапазоне. Таким образом, полученное нами значение  $\varepsilon_0$  на четыре порядка величины меньше, чем теоретически предсказанное значение. Это может быть обусловлено меньшей величиной обменного взаимодействия в молекулярных магнетиках по сравнению с неорганическими материалами, для которых проводились оценки. Полученное значение  $\varepsilon_0$  позволяет оценить период модулированной магнитной структуры, используя зависимость периода обратной решетки  $Q_0$  от  $\varepsilon_0$  [18]

$$Q_0 = \frac{4\varepsilon_0 E}{JS^2\pi c}, \quad (4)$$

где  $c = 1.7 \cdot 10^{-8}$  cm $^{-1}$  — период кристаллической решетки вдоль оси кристаллографической спирали [12],  $E \sim 1$  (при  $H \approx H_{\text{flip}}$ ). Для определения обменного интеграла  $J$  воспользуемся известным соотношением теории эффективного поля

$$J/k = \frac{3\Theta}{2zS(S+1)}, \quad (5)$$

где  $\Theta = -30.4$  К — парамагнитная температура Вейсса кристаллов YN [12],  $z = 4$  — количество бли-

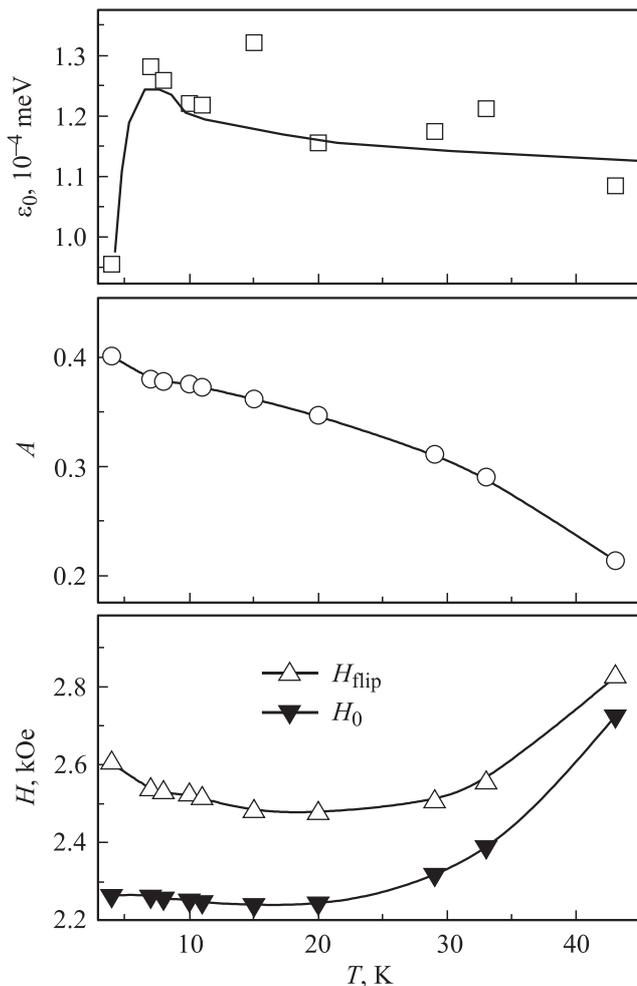


Рис. 4. Температурные зависимости параметров аппроксимации. Сплошные линии проведены для облегчения восприятия.

жайших соседей, участвующих в обменном взаимодействии. Согласно уравнению (5),  $|J/k| = 2$  К. Кристаллы YN являются ферромагнетиками и состоят из двух магнитных подрешеток, образованных ионами  $Mn^{2+}$  ( $S_1 = 5/2$ ) и  $Cr^{3+}$  ( $S_2 = 3/2$ ). Поэтому вместо спина  $S$  в уравнении (4) будем использовать средний спин  $S^2 = \sqrt{S_1(S_1 + 1)S_2(S_2 + 1)} = 5.7$ . После подстановки этих значений в уравнение (4) получим значение  $Q_0 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ , а вектор модуляции равен  $k = 2\pi/Q_0 \sim 0.006$ . Соответственно один период модулированной магнитной структуры содержит  $1/k \sim 100$  кристаллографических ячеек, а угол разориентации между двумя соседними спинами  $\Delta\varphi$  равен  $\Delta\varphi = 2\pi k \sim 2.5^\circ$ . Стоит отметить, что большой период модуляции ( $\sim 100$ – $1000$  кристаллографических ячеек) является характерным для модулированных структур, индуцированных антисимметричным обменным взаимодействием Дзялошинского–Мории [1].

Параметр  $A$  с ростом температуры от 4 до 50 К монотонно уменьшается от 0.4 до 0.2. В то же время, согласно использованной нами модели,  $A = 4$  и не

зависит от температуры [18]. Такое отличие может быть обусловлено двумя причинами.

1) Выражение (3), использованное для аппроксимации экспериментальных результатов, получено для одномерной спиновой цепочки. Кристаллы YN образованы геликоидальными петлями, в которых существует обменное взаимодействие между ионами, расположенными в одном и том же витке; между отдельными витками одной и той же петли, а также между витками соседних петель (рис. 1). Таким образом, реальная картина обменного взаимодействия и образования несоразмерной магнитной структуры в кристаллах YN гораздо сложнее, что и приводит к различию в значениях параметра  $A$ .

2) При расчёте спектра спиновых возбуждений в МКС не учитывалось влияние магнитокристаллической анизотропии, что также может приводить к различию экспериментального и теоретического значений параметра  $A$ .

Теперь рассмотрим температурную зависимость поля перехода  $H_{\text{flip}}$ . С повышением температуры от 4 до 20 К наблюдается незначительное убывание поля  $H_{\text{flip}}$  от 2.6 до 2.5 кОе, а дальнейшее увеличение температуры приводит к росту  $H_{\text{flip}}$  до 2.8 кОе. Полученное значение  $H_{\text{flip}}$  для кристаллов YN по порядку величины совпадает с аналогичным значением для неорганических МКС кристаллов ( $H_{\text{flip}} = 1$ – $1.4$  кОе для  $Cr_{1/3}NbS_2$  [19],  $H_{\text{flip}} = 0.5$ – $10$  кОе для  $CuV_2O_4$  [20]).

Таким образом, спектр ФМР хирального ферромагнетика YN при  $H \parallel c$  и  $T = 4$ – $50$  К соответствует спин-солитонному резонансу в магнитных кинк-кристаллах. Впервые был оценен период модулированной магнитной структуры  $k$  методом ФМР. Полученное значение  $k$  по порядку величины совпадает с ожидаемым периодом модулированных магнитных структур, индуцированных антисимметричным обменным взаимодействием Дзялошинского–Мории. В то же время, полученные из аппроксимации характерная энергия  $\epsilon_0$  и параметр  $A$  отличаются по порядку величины от теоретических оценок [18], что может быть обусловлено влиянием магнитокристаллической анизотропии.

## 4. Выводы

Показано, что спектр ферромагнитного резонанса молекулярного ферромагнетика YN хорошо описывается в рамках модели спин-солитонного резонанса в магнитных кинк-кристаллах. Оценен вектор модуляции магнитной структуры кристалла  $k \sim 0.006$  и получено поле перехода в соразмерную магнитную структуру  $H_{\text{flip}} \sim 2.6$  кОе. Обнаружено значительное расхождение между экспериментально определённой и теоретически предсказанной энергией спиновых солитонов. Предполагается, что это различие обусловлено магнитокристаллической анизотропией, которая не учитывалась в теоретических оценках.

## Список литературы

- [1] Ю.А. Изюмов. УФН **144**, 439 (1984).
- [2] S. Muehlbauer, A. Zheludev, E. Pomjakushina. Bull. Am. Phys. Soc. APS March Meeting **56**, 1 (2011).
- [3] J.-C. Domenge, C. Lhuillier, L. Messio, L. Pierre, P. Viot. Phys. Rev. B **77**, 172 413 (2008).
- [4] H. Braun, J. Kulda, B. Roessli, D. Visser, K.W. Kramer, H.-U. Gudel, P. Boni. Nature Phys. **1**, 3, 159 (2005).
- [5] A.B. Harris, G. Lawes. Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials / Ed. H. Kronmuller, S. Parkin. Wiley, N.Y. (2007). P. 2428-2460.
- [6] С.В. Малеев. УФН **172**, 617 (2002).
- [7] Ю.А. Изюмов. УФН **131**, 387 (1980).
- [8] M.E. Zhitomirsky, O.A. Petrenko, L.A. Prozorova. Phys. Rev. B **52**, 3511 (1995).
- [9] L.E. Svistov, A.I. Smirnov, L.A. Prozorova, O.A. Petrenko, L.N. Demianets, A.Ya. Shapiro. Phys. Rev. B **67**, 094 434 (2003).
- [10] С.С. Сосин, Л.А. Прозорова, М.Е. Житомирский. Письма в ЖЭТФ **79**, 104 (2004).
- [11] T. Fujita, S. Mitsudo, M. Toda, T. Idehara, M. Chiba, K. Inoue, M. Motokawa. Proc. of the 24th Int. Conf. on Low-Temperature Physics, CP850, 1055 (2006).
- [12] K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba. Angew. Chem. Int. Ed. **42/39**, D3461 (2003).
- [13] R.B. Morgunov, M.V. Kirman, K. Inoue, Y. Tanimoto, J. Kishine, A.S. Ovchinnikov, O. Kazakova. Phys. Rev. B. **77**, 184 419 (2008).
- [14] T. Moriya. Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
- [15] I.E. Dzyaloshinsky. J. Phys. Chem. Solids **4**, 241 (1958).
- [16] И.Е. Дзялошинский. ЖЭТФ. **19**, 960 (1964).
- [17] B. Roessli, J. Schefer, G.A. Petrakovskii, B. Ouladdiaf, M. Boehm, U. Staub, A. Vorotinov, L. Bezmaternikh. Phys. Rev. Lett. **86**, 1885 (2001).
- [18] J. Kishine, A.S. Ovchinnikov. Phys. Rev. B **79**, 220 405 (2009).
- [19] T. Miyadai, K. Kikuchi, H. Kondo, S. Sakka, M. Arai, Y. Ishikawa. J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 1394 (1983).
- [20] Y. Kousaka, S. Yano, J. Kishine, Y. Yoshida, K. Inoue, K. Kikuchi, J. Akimitsu. J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 123 709 (2007).