

Непрерывное и скачкообразное перемангничивание молекулярного ферримагнетика [Mn(II)(HL)(H₂O)][Mn(III)(CN)₆]·2H₂O

М.В. Кирман¹, Л.А. Васильев^{1,2}, Р.Б. Моргунов¹

¹Институт проблем химической физики РАН, пр. акад. Семенова, 1, г. Черноголовка, 142432, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, г. Москва, 119991, Россия

E-mail: morgunov2005@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 7 февраля 2017 г., после переработки 3 апреля 2017 г.,
опубликована онлайн 27 августа 2017 г.

При перемангничивании молекулярного ферримагнетика [Mn(II)(HL)(H₂O)][Mn(III)(CN)₆]·2H₂O в постоянном обратном магнитном поле обнаружены магнитные скачки, амплитуда которых составляла ~ 0,01–0,1% намагниченности насыщения. С помощью фурье-преобразования временного ряда скачков намагниченности было выявлено, что его частотный спектр близок «белому» шуму. Распределение амплитуды скачков по времени показывает, что скачки максимальной амплитуды преимущественно встречаются на начальном этапе процесса перемангничивания.

При перемангничуванні молекулярного ферримагнетика [Mn(II)(HL)(H₂O)][Mn(III)(CN)₆]·2H₂O в постійному зворотному магнітному полі було знайдено магнітні стрибки, амплітуда яких становила ~ 0,01–0,1% намагніченості насичення. За допомогою фур'є-перетворення часового ряду стрибків намагніченості було виявлено, що його частотний спектр близький «білому» шуму. Розподіл амплітуди стрибків за часом показує, що максимальної амплітуди переважно зустрічаються на початковому етапі процесу перемангничування.

PACS: 75.50.Xx Молекулярные магнетики;

75.60.Ej Кривые намагничивания, гистерезис, эффект Баркгаузена и связанные эффекты;

75.60.Jk Механизмы перемангничивания.

Ключевые слова: намагничивание, магнитный шум, молекулярные магнетики.

1. Введение

Одним из интереснейших классов новых материалов являются так называемые молекулярные магнетики, кристаллы, в которых обменное взаимодействие между атомами металла передается с помощью органических мостиков С–О, С–N и др. Структура этих мостиков и их длина, а также химический состав весьма вариативны и являются предметом поисков в химии молекулярных магнетиков. Интерес к таким материалам со стороны физиков заключается в том, что описанный выше способ организации магнита открывает новые возможности и приводит к новым магнитным эффектам, не существующим в естественных условиях. Экзотичность молекулярных магнетиков заключается еще и в том, что в них соотношение между характерными магнитными параметрами (ширина доменной стенки, обменный радиус и др.) и геометрическими характеристиками

кристаллической решетки (параметры решетки) оказывается совершенно иным по сравнению с известными неорганическими магнитами. Все это приводит к необычным эффектам, таким как скачкообразное размагничивание, обнаруженное в хиральном ферримагнетике K_{0,4}[Cr(CN)₆][Mn(R/S)-pn](R/S)-pnH_{0,6} (Yellow Needle — YN) [1,2]. Новизна и необычность этого явления заключается в том, что скачки размагничивания наблюдаются не в изменяющемся магнитном поле (как это имеет место для скачков Баркгаузена), а в постоянном магнитном поле. Это обстоятельство позволяет относить их скорее к спонтанной эмиссии неравновесных событий, чем к нелинейным эффектам при движении доменной стенки. Физическая природа скачков перемангничивания в постоянном поле в настоящее время не ясна, а сами они обнаружены лишь в одном типе молекулярных магнитов. Поэтому представляет интерес поиск аналогичного явления в других типах

молекулярных магнетиков. Особый интерес представляют собой те, у которых структура аналогична YN, однако, например, атомы металлов заменены на другие атомы или изменена структура обменных мостиков. Возможности химического дизайна позволяют создавать такие серии аналогов. В данной работе будет исследоваться хиральный молекулярный ферримагнетик $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL-pn})(\text{H}_2\text{O})][\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Brown Needle — BN) с лигандом L-pn = 1,2-диаминопропан. Наш интерес к нему обусловлен более сильным спин-орбитальным взаимодействием ионов Mn^{3+} по сравнению с ранее исследованными магнетиками YN, где ионы Mn^{2+} и Cr^{3+} обладали слабым спин-орбитальным взаимодействием. Таким образом, целью данной работы является установление закономерностей непрерывной и скачкообразной частей магнитной релаксации при перемагничивании молекулярных магнетиков $[\text{Mn}(\text{II})(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})][\text{Mn}(\text{III})(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2. Методика

Образцы $[\text{Mn}(\text{II})(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})][\text{Mn}(\text{III})(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L = S/R-pn (S/R-1,2-диаминопропан), были синтезированы в реакции $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, L $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KOH, $\text{K}_3(\text{Mn}(\text{CN})_6)$ в молярном соотношении 1:3:5:1. Все стадии синтеза проводились в водном растворе без кислорода с охлаждением и световым экранированием, чтобы не допустить окисления и разложения $(\text{Mn}(\text{CN})_6)^{3-}$. Методика синтеза микрокристаллов $[\text{Mn}(\text{II})(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})][\text{Mn}(\text{III})(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (BN) подробно описана в [3]. Кристаллическая структура BN представляет собой слои квазидвумерной сетки из чередующихся ионов Mn^{2+} и Mn^{3+} , связанных между собой цианидными мостиками CN (рис. 1). Отдельные слои связаны между собой силами Ван дер Ваальса. В межслоевом пространстве расположен хиральный лиганд L-pn (1,2-диаминопропан). Асимметричный элемент структуры образован катионом $(\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL-pn})(\text{H}_2\text{O}))^{2+}$, анионом $(\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CN})_6)^{3-}$ и молекулой воды в решетке. Кристаллы BN имеют нецентросимметричную пространственную группу $P2_12_12_1$.

При температуре ниже температуры Кюри $T_C = 21,2$ К в образцах наблюдается ферримагнитное упорядочение, обусловленное косвенным антиферромагнитным взаимодействием ионов Mn^{2+} и Mn^{3+} . Стати-

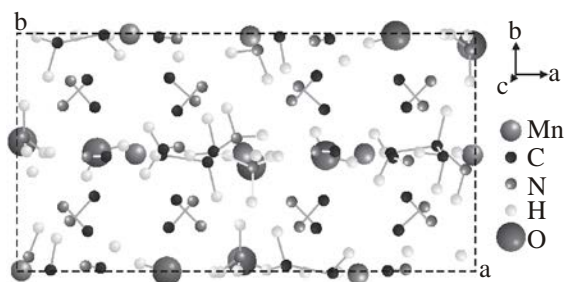


Рис. 1. Атомная структура хиральных кристаллов $[\text{Mn}(\text{II})(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})][\text{Mn}(\text{III})(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, вид вдоль оси c [3].

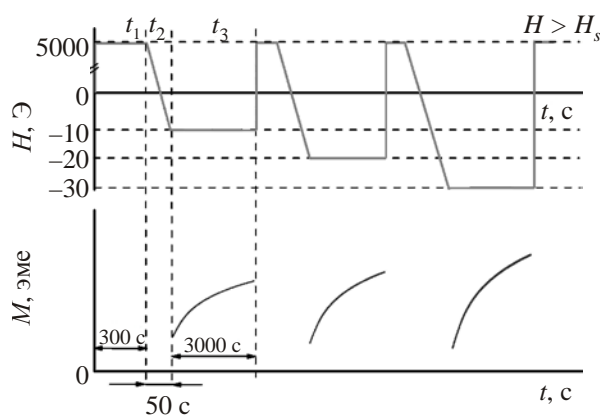


Рис. 2. Схема переключения магнитного поля H (верхняя панель) и соответствующего отклика намагниченности образца M (нижняя панель).

ческие, высокочастотные ($\sim 10^9$ Гц) и низкочастотные ($\sim 1-10^3$ Гц) магнитные свойства образцов были исследованы ранее в работах [4,5].

Измерение магнитного момента проводилось с помощью СКВИД магнитометра MPMS XL Quantum Design в постоянном магнитном поле от -50 кЭ до $+50$ кЭ, в диапазоне температур $T = 2-20$ К, при которых образец находился в ферримагнитном состоянии. В процессе измерения температура образца поддерживалась с точностью $0,1$ К.

Для изучения динамики перемагничивания был применен следующий метод, схема которого представлена на рис. 2. Сначала образец намагничивался до насыщения в течение $t_1 = 300$ с в магнитном поле $H = 5$ кЭ, значительно большем поля насыщения $H_S \sim 1$ кЭ. Затем включалось поле, направленное против вектора намагниченности образца. Время, необходимое для переключения поля, составляло $t_2 \approx 50$ с. В момент времени $t_1 + t_2$ происходило измерение магнитного момента в течение времени t_3 . На нижней панели рис. 2 показан вид временной зависимости магнитного момента образца M .

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Непрерывная компонента магнитной релаксации

На рис. 3 представлены петли магнитного гистерезиса образца BN при различных температурах. На левых зависимостях магнитного момента можно выделить два участка, на которых происходит плавное перемагничивание образца в высоких полях и резкое размагничивание в слабых полях.

Намагниченность насыщения $M_S = 1.7 \mu_B$ при $T = 20$ К, $M_S = 2,4 \mu_B$ при $T = 2$ К. Уменьшение температуры ведет к увеличению коэрцитивной силы от $H_C = 10$ Э при $T = 20$ К до $H_C = 400$ Э при $T = 2$ К. Таким образом, при понижении температуры возрастает коэрцитивная сила, а тенденция к резкому размагничиванию сохраняется.

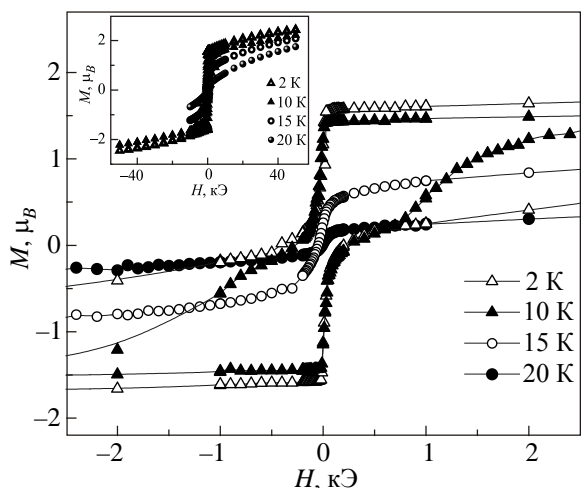


Рис. 3. Петли магнитного гистерезиса при температурах 2–20 К.

На рис. 4 показаны временные зависимости изменения магнитного момента $(M - M_0)(t)$, M_0 — магнитный момент после установки размагничивающего поля в начале измерения $M(t)$. В процессе измерения временных зависимостей момента магнитное поле переключалось в соответствии со схемой на рис. 2, описанной в методике эксперимента.

Установка поля, направленного против вектора намагниченности образца, влечет за собой появление магнитного последствия, т.е. дальнейшее изменение намагниченности образца. Если релаксация намагниченности связана с однобарьерным процессом, то магнитный момент будет экспоненциально зависеть от времени. Если существуют барьеры разной высоты, то получается бесконечная сумма экспонент, и временные зависимости намагниченности будут логарифмическими [6].

Зависимости $M(t)$, показанные на рис. 4, были аппроксимированы с помощью формулы:

$$M = M_0 - S \ln(t), \quad (1)$$

где S — магнитная вязкость. Полученные значения S пересчитаны в приведенную магнитную вязкость

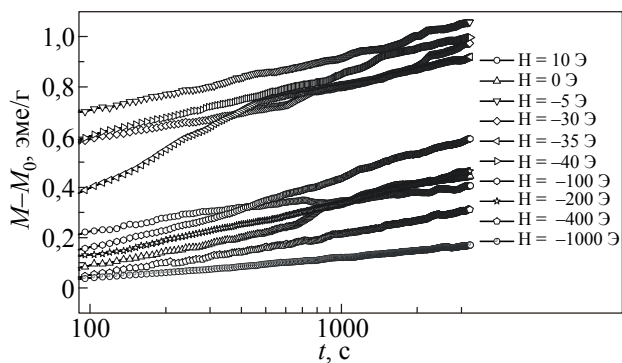


Рис. 4. Временные зависимости изменения магнитного момента $(M - M_0)$ при температуре $T = 10$ К в различных магнитных полях.

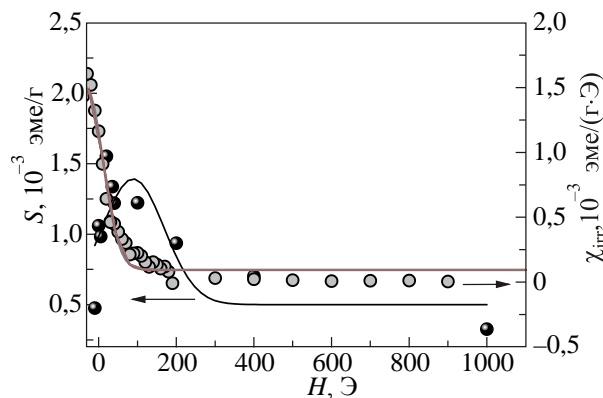


Рис. 5. Зависимости магнитной вязкости S и необратимой магнитной восприимчивости χ_{irr} от напряженности магнитного поля при температуре $T = 10$ К.

$S_V = S/\chi_{\text{irr}}$, где χ_{irr} — необратимая магнитная восприимчивость образца [7]. На рис. 5, 6 показаны зависимости $S(H)$, $\chi_{\text{irr}}(H)$ и $S_V(H)$. Видно, что зависимость $S(H)$ сильно зависит от поля, имеет максимум вблизи коэрцитивной силы образца $H_C = 40$ Э при $T = 10$ К, что можно объяснить сильным пиннингом (отрывом доменной стенки от дефекта) [8].

В случае сильного пиннинга энергия активации релаксации определяется выражением [9]:

$$E = \frac{4fb}{3} \left[1 - \left(\frac{H}{H_0} \right)^{1/2} \right]^{3/2}, \quad (2)$$

где f — сила, необходимая для единичного депиннинга, $4b$ — толщина доменной стенки, H_0 — значение порогового магнитного поля отрыва доменной стенки от дефекта в отсутствие термической активации.

Зависимость $S_V(H)$ была аппроксимирована выражением для магнитной вязкости [10]:

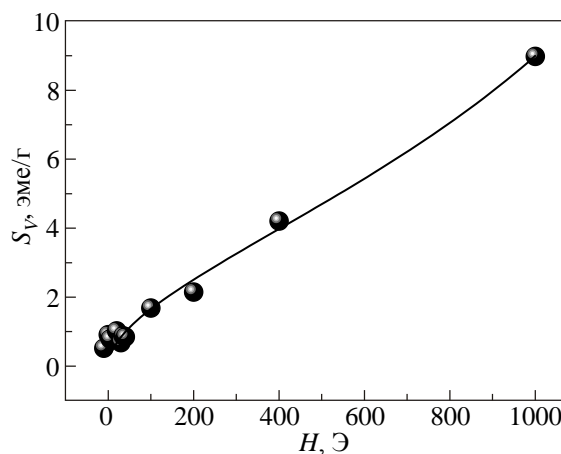


Рис. 6. Зависимость приведенной магнитной вязкости S_V от магнитного поля H при температуре $T = 10$ К. Сплошной линией показана аппроксимация, описанная в тексте.

$$S_V = \frac{k_B T}{fb} \frac{(HH_0)^{1/2}}{\left[1 - \left(\frac{H}{H_0}\right)^{1/2}\right]^{1/2}} \quad (3)$$

Из аппроксимации было определено значение произведения $fb = 4 \cdot 10^{-18}$ Дж, соответствующее работе, которую надо совершить для единичного депиннинга, а также значение порогового магнитного поля $H_0 = (1823 \pm 312)$ Э. С учетом выражения (3) было найдено значение энергии активации в случае сильного пиннинга: $E = 5,33 \cdot 10^{-18}$ Дж. Полученное значение E соответствует случаю больших полей и долгих времен, т.е. режиму переключения доменных стенок.

3.2. Скачки перемагничивания и их статистический анализ

По зависимости $M(t)$ (рис. 7) видно, что магнитный момент претерпевает скачки, которые являются случайными (стохастическими). Для статистического анализа скачков были построены распределение их количества N по амплитуде скачков ΔM и времени их появления t (рис. 8) и распределение амплитуд скачков перемагничивания ΔM по времени их появления t и начальному магнитному моменту M_{start} (рис. 9). Начальный магнитный момент и амплитуда скачков выражены в единицах намагниченности насыщения M_{sat} . На рис. 8 видно, что сравнительно большое число скачков обладают очень малой амплитудой $\Delta M \sim 10^{-4} M_{sat}$. Однако существуют скачки большей амплитуды $\Delta M \sim 10^{-3} M_{sat}$, вклад которых в размагничивание образца в три раза больше, чем скачков малой амплитуды.

Было найдено значение коэффициента корреляции $r_{t\Delta M} = 0,23$ между временем появления скачка t и амплитудой ΔM по формуле:

$$r_{t\Delta M} = \frac{\text{cov}(t, \Delta M)}{\sigma_t \sigma_{\Delta M}} \quad (4)$$

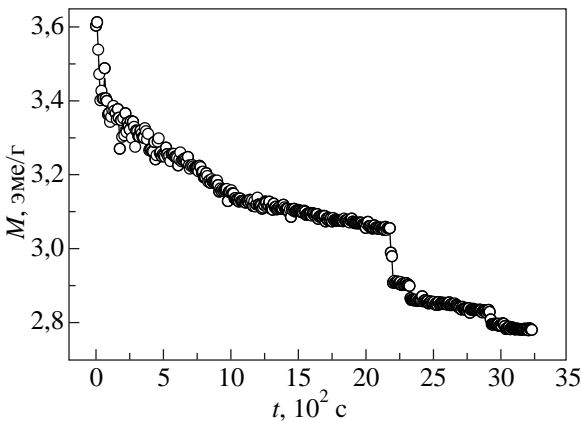


Рис. 7. Временная зависимость магнитного момента $M(t)$ при $H = -50$ Э, $T = 10$ К.

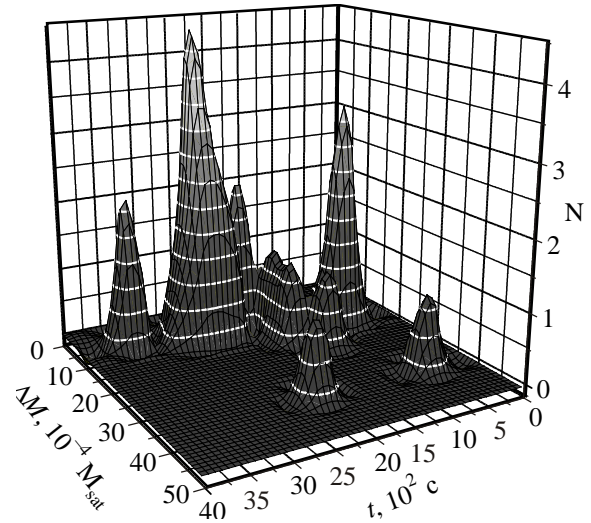


Рис. 8. Распределение числа скачков перемагничивания N по их амплитуде ΔM и времени их появления t при $H = -50$ Э, $T = 10$ К.

где $\text{cov}(t, \Delta M)$ — ковариация, σ_t и $\sigma_{\Delta M}$ — среднеквадратическое отклонение величин t и ΔM соответственно. По шкале Стьюдента это значение находится между 0 и 3, что свидетельствует об отсутствии корреляции между временем и амплитудой скачка.

По стандартному отклонению амплитуды ΔM для скачков большей амплитуды оказалось, что их значения находятся за интервалом $\pm 3\sigma_{\Delta M}$, в отличие от скачков малой амплитуды. В процентном соотношении число скачков большей амплитуды составляет $\sim 5\%$ от общего числа скачков.

Размагничивание образца может происходить как по сценарию классического ферромагнетика (путем увеличения угла прецессии спинов), так и сопровождаться образованием хиральной магнитной структуры. В исследуемых образцах отсутствует центр инверсии,

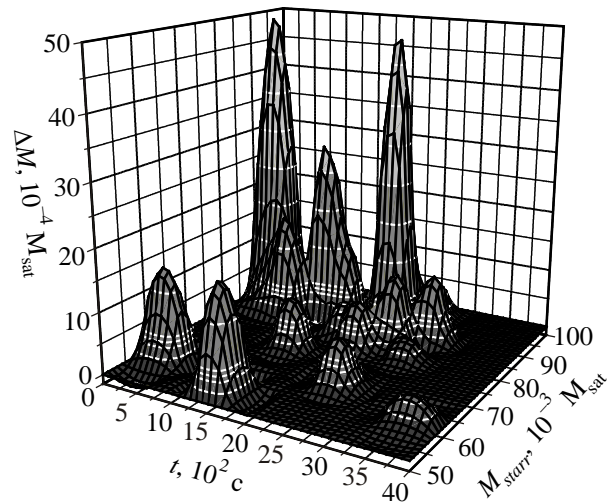


Рис. 9. Распределение амплитуд скачков перемагничивания ΔM по времени их появления t и начальному магнитному моменту M_{start} при $H = -50$ Э, $T = 10$ К.

что позволяет предполагать, что взаимодействие Дзялошинского–Мория может давать существенный вклад в формирование магнитной хиральности. Под действием внешнего магнитного поля в хиральных молекулярных магнетиках могут образовываться неколлинеарные спиновые состояния, намагниченность которых меньше намагниченности основного магнитоупорядоченного состояния. Так как энергии таких состояний характеризуются дискретным спектром, то переход из магнитоупорядоченного в магнито-хиральное состояние может служить одним из объяснений наблюдаемых скачков намагничивания.

Вероятно, что существуют другие механизмы скачкообразного перемагничивания. Например, при намагничивании образца с высоким значением магнитной вязкости в нем могут оставаться упругие напряжения, связанные с дефектами структуры, которые могут приводить к скачкам магнитного момента при перемагничивании образца.

3.3. Фурье-анализ скачков перемагничивания

На рис. 10(а) показана временная последовательность скачков различной амплитуды $(t_n, \Delta M_n)$, где $n = 1 \dots N$ — номер интервала времени Δt , $t_n = n \Delta t$,

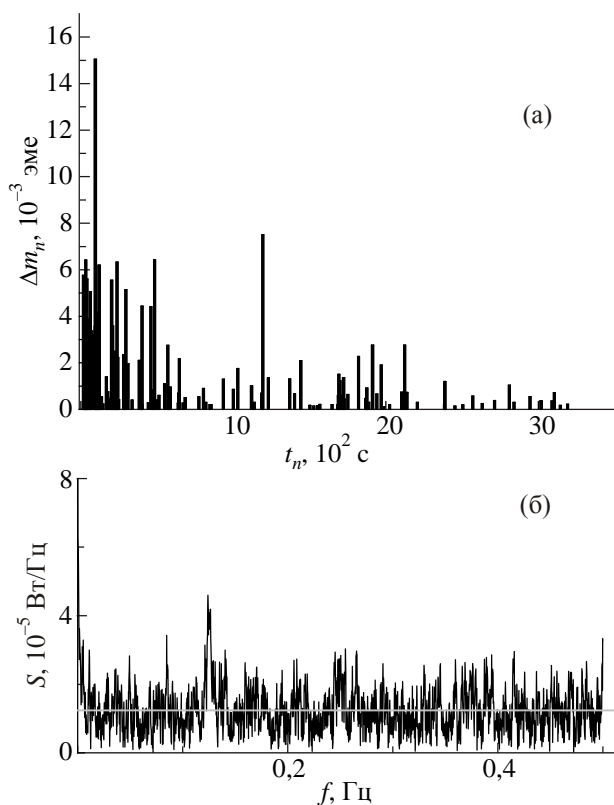


Рис. 10. (а) Временная последовательность скачков различной амплитуды, полученная из 14 зависимостей $M(t)$, полученных в одинаковых условиях при $H = -100$ Э, $T = 10$ К, (б) Спектральная плотность S скачков намагниченности в постоянном магнитном поле, полученная Фурье-преобразованием временного ряда. Сплошной линией показана аппроксимация функцией (6).

ΔM_n — амплитуда скачка, происходящего в интервале $(t_n - \Delta t/2; t_n + \Delta t/2)$. По описанной методике в [1] была получена коррелограмма $r(k)$ временного ряда $(t_n, \Delta M_n)$. Затем для получения частотной зависимости спектральной плотности скачков $S(f)$ (рис. 10(б)) было применено преобразование Фурье коррелограммы временного ряда $r(\Delta M_n \Delta M_{n-k})$ в соответствии с теоремой Винера–Хинчина [11]:

$$S(f_n) = \sum_{k=1}^N r(k) e^{-2\pi i/N k f_n \Delta t}, \quad (5)$$

где $f_n = n/(N\Delta t)$ соответствуют набору частот дискретного преобразования Фурье, шаг дискретизации которого определяется временем записи $T = N\Delta t$, а диапазон частот — шагом дискретизации Δt временного ряда. Аппроксимация частотной зависимости спектральной плотности функцией:

$$S = (1/f)^\alpha, \quad (6)$$

позволяет по значению показателя степени α идентифицировать вид магнитного шума [12]. Значение $\alpha = 0$ соответствует «белому», $\alpha = 1$ «розовому» (фликкер-шуму), $\alpha = 2$ — «коричневому» шуму [12,13]. В результате аппроксимации $S(f)$ (рис. 10(б)) нами было получено значение $\alpha = 0$, которое характерно для случайных процессов, представляющих «белый» шум.

4. Выводы

Получены данные о непрерывной и скачкообразной компонентах перемагничивания молекулярного магнетика $[\text{Mn}(\text{II})(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})][\text{Mn}(\text{III})(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для непрерывной компоненты намагничивания были определены значения магнитной вязкости, а также энергии активации, отвечающей режиму переключения доменных стенок. Статистический анализ скачкообразной компоненты позволил построить частотный спектр скачков намагничивания и установить, что он отвечает «белому шуму». Скачки перемагничивания могут быть вызваны переходом образца в состояние с магнито-хиральной структурой в результате конкуренции симметричного обменного взаимодействия Гейзенберга и антисимметричного взаимодействия Дзялошинского–Мория.

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

1. R.B. Morgunov and A.D. Talantsev, *Phys. Rev. B* **94**, 144421 (2016).
2. A. Talantsev, M. Kirman, and R. Morgunov, *Phys. Status Solidi B* **253**, 1222 (2016).
3. W. Kaneko, S. Kitagawa, and M. Ohba, *JACS* **129**, 248 (2007).
4. Р.Б. Моргунов, Ф.Б. Мушенок, М.В. Кирман, *ФТТ* **50**, 1252 (2008).

5. Ф.Б. Мушенок, Р.Б. Моргунов, О.В. Коплак, М.В. Кирман, *ФТТ* **54**, 709 (2012).
6. D.K. Lottis, E.D. Dahlberg, J.A. Christner, J.I. Lee, R.L. Peterson, and R.M. White, *J. Appl. Phys.* **63**, 2920 (1988).
7. D. Givord, Q. Lu, M.F. Rossignol, P. Tenaud, and T. Viadieu, *J. Magn. Magn. Mater* **83**, 183 (1990).
8. P. Gaunt, *J. Appl. Phys.* **59**, 4129 (1986).
9. P. Gaunt, *Philos. Mag. B* **48**, 261 (1983).
10. А.И. Дмитриев, В.В. Кучеряев, Е.И. Куницына, Р.А. Валеев, Р.Б. Моргунов, В.П. Пискорский, О.Г. Оспенникова, Е.Н. Каблов, *ФТТ* **58**, 1530 (2016).
11. G.M. Jenkins and D.G. Watts, *Spectral Analysis and its Applications*, Holden-Day, San Francisco (1968).
12. H.D.I. Abarbane, R. Brown, J.J. Sidorowich, and L.Sh. Tsimring, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 1331 (1993).
13. N.J. Kasdin, *Proce. IEEE* **83**, 802 (1995).

Continuous and jumpwise reversal magnetization in $[\text{Mn}(\text{II})(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})][\text{Mn}(\text{III})(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ molecular ferrimagnet

M.V. Kirman, L.A. Vasiliev, and R.B. Morgunov

Magnetic jumps were revealed during the magnetization reversal of $[\text{Mn}(\text{II})(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})][\text{Mn}(\text{III})(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ molecular ferrimagnet. Amplitudes of the jumps were 0.01–0.1% of the saturation magnetization. Fourier transform of the time series of jumps magnetization indicates, that frequency spectrum is close to the white noise. Amplitude distribution of the jumps versus time reveals domination of the large jumps at the beginning of the demagnetization.

PACS: 75.50.Xx Molecular magnets;
75.60.Ej Magnetization curves, hysteresis, Barkhausen and related effects;
75.60.Jk Magnetization reversal mechanisms.

Keywords: magnetization, magnetic noise, molecular magnets.