

УДК 537.624

МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ФЕРРИМАГНЕТИКА $K_{0,4}[Cr(CN)_6][Mn(S)-pn](S)-pnH_{0,6}$

© 2019 г. М. В. Кирман^{1*}, Е. И. Куницына¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: kirmanm@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.11.2018;
после доработки 19.11.2018;
принята в печать 21.01.2019

Обсуждаются полученная температурная зависимость магнитокристаллической анизотропии одноосного ферримагнитного молекулярного магнетика $K_{0,4}[Cr(CN)_6][Mn(S)-pn](S)-pnH_{0,6}$ и экспериментально обнаруженные отклонения этой зависимости от теоретических предсказаний. Установлено, что источником этих отклонений является взаимодействие Дзялошинского–Мория, которое становится существенным при низких температурах, вызывая неколлинеарное упорядочение спинов.

Ключевые слова: магнитокристаллическая анизотропия, спин-орбитальное взаимодействие, молекулярные магнетики.

DOI: 10.1134/S0207401X19060050

ВВЕДЕНИЕ

Современные методы координационной и органической химии позволяют управлять молекулярным и кристаллическим строением и получать новые магнитные материалы [1–3]. Например, на основе гексацианометаллатных комплексов $Me(CN)_6$, где Me – переходный металл, были получены молекулярные магнетики с высокой температурой магнитного упорядочения (вплоть до комнатной) [4, 5]. В результате вариации типа ионов Me в комплексе были получены мономолекулярные магниты со спином до 27/2 [6, 7]. Однако интерес к исследованию молекулярных магнетиков вызван тем, что в них типы магнитного упорядочения и закономерности намагничивания могут существенно отличаться от классических магнитов. Так, для молекулярных магнетиков $K_{0,4}[Cr(CN)_6][Mn(S)-pn](S)-pnH_{0,6}$ были обнаружены аномальное изменение режимов движения доменных стенок с температурой и стохастические скачки намагниченности при перемагничивании образца [8, 9].

Известно, что магнитная анизотропия наряду с обменным взаимодействием играет определяющую роль в процессах перемагничивания, зарождения и эволюции доменных стенок, спиновых солитонов, вихрей/скирмионов. В рамках теории Каллена–Каллена температурная зависимость магнитной анизотропии от намагниченности насыщения описывается степенной функцией с показателем m , зависящим от симметрии кристалла

и степени корреляции между направлениями смежных спинов [10].

В хиральных магнетиках могут образовываться нелинейные спиновые конфигурации в результате конкуренции симметричного (гейзенберговского) и антисимметричного (Дзялошинского–Мория) обменных взаимодействий [11]. Было показано, что величина взаимодействия Дзялошинского–Мория и магнитная анизотропия определяют ориентацию магнитных доменов относительно решетки, тип доменной стенки и направление вращения намагниченности в стенке [12, 13]. Кроме того, взаимодействие Дзялошинского–Мория понижает энергию доменной стенки [12, 14]. Можно предположить, что это взаимодействие может влиять на зависимость константы анизотропии K от намагниченности насыщения M_s в хиральных ферромагнетиках.

Цель данной работы заключалась в получении температурной зависимости магнитной анизотропии хиральных магнитных кристаллов $K_{0,4}[Cr(CN)_6][Mn(S)-pn](S)-pnH_{0,6}$ и в ее анализе в рамках теории Каллена–Каллена, предсказывающей степенную зависимость K от M_s : $K \sim M_s^m$. Кроме того, рассмотрены несимметричное обменное взаимодействие и его вклад в намагниченность образца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы $K_{0,4}[Cr(CN)_6][Mn(S)-pn](S)-pnH_{0,6}$ были получены в виде удлинённых плос-

ких прямоугольных пластинок размером $\sim 1.5 \times 0.5 \times 0.1$ мм³. Методика синтеза кристаллов и данные рентгеноструктурного анализа приведены в работе [15]. Ионы $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ через цианидные группы соединены с ионами Mn^{2+} , образуя геликоидальные петли вдоль кристаллографической оси c . Кратчайшее расстояние $\text{Mn}-\text{Cr}$ внутри петли меньше, чем между петлями, и составляет 5.21 и 5.31 Å соответственно. Ион Mn^{2+} находится в октаэдрическом окружении четырех цианидных групп $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ и двух атомов азота хирального лиганда (S)- pn . Кристаллы являются одноосными гексагональными ферримагнетиками: пространственная группа кристаллов – $R\bar{6}_1$, температура перехода в ферримагнитное состояние – температура Кюри $T_C = 53$ К, легкая ось намагничивания лежит вдоль кристаллографической оси c .

Измерения магнитного момента образцов проводились с помощью СКВИД-магнетометра MPMS XL (Quantum Design) в магнитном поле 0–50 кЭ в диапазоне температур от 2 до 48 К. Магнитное поле H магнетометра было направлено параллельно и перпендикулярно легкой оси намагничивания образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для образцов были получены полевые зависимости магнитного момента $M(H)$ при температурах 2–48 К ниже температуры Кюри (рис. 1). Магнитный момент образца в насыщении, M_s , равен $2\mu_B$ (μ_B – магнетон Бора), что соответствует антипараллельной ориентации спинов ионов Mn^{2+} ($S_1 = 5/2$) и Cr^{3+} ($S_2 = 3/2$).

Поле анизотропии H_a было определено по точке схождения полевых зависимостей $M(H)$, полученных при параллельной и перпендикулярной ориентациях оси c легкого намагничивания образца относительно магнитного поля магнетометра (рис. 2). Значение эффективной анизотропии для каждой температуры было определено по формуле

$$K(T) = H_a(T)M_s(T)/2.$$

Температурное изменение магнитной анизотропии $K(T)$ и намагниченности $M_s(T)$ показано на рис. 3. В рамках модели Каллена–Каллена температурная зависимость анизотропии $K(T)$ коррелирует с температурной зависимостью намагниченности насыщения $M_s(T)$ в соответствии со степенным законом [16]:

$$\frac{K_n(T)}{K_n(0)} = \left[\frac{M_s(T)}{M_s(0)} \right]^m, \quad (1)$$

где показатель степени $m = n(n+1)/2$; n – порядок сферической гармоники электронной волновой функции, определяющей угловую зависимость локальной анизотропии. Зависимость константы анизотропии от намагниченности насыщения показана на рис. 4.

Для наших образцов в результате аппроксимации экспериментальной зависимости функцией $\ln(K/K_0) = m \ln(M_s/M_0)$ было получено значение показателя степени $m = 1.86 \pm 0.08$, которое меньше ожидаемого теоретического значения $m = 3$, соответствующего второму порядку константы анизотропии для одноосного ферримагнетика. Для обычных одноподрешеточных магнитов, например на основе Fe и Co, выполняется закон Каллена–Каллена, для которого показатель степени $m = 3$ [17] и не зависит от спин-орбитального взаимодействия. Для большинства неорганических магнитов, содержащих две или более магнитные подрешетки, значение m изменяется в диапазоне 1–2.7 [18, 19], т.е. отклоняется от теоретических предсказаний. Поэтому отклонение зависимости $K(M_s)$ от закона Каллена–Каллена можно объяснить вкладом спин-орбитальной связи двух магнитных подрешеток [20].

Приближения закона Каллена–Каллена

Классический закон Каллена–Каллена (1) справедлив для однородных одноионных анизотропных ферромагнетиков при температурах, значительно ниже температуры Кюри ($T \ll T_C$) [16]. В наших кристаллах ионы Mn и Cr вносят вклад в магнитный момент, а магнитная анизотропия формируется межподрешеточным спин-орбитальным взаимодействием [20–22]. Это обстоятельство не позволяет делать допущения, принятые при выводе формулы (1) в теории Каллена–Каллена. Рассмотрим разложение магнитной анизотропии [16] при $T \ll T_C$:

$$\frac{K(T)}{K(\tilde{0})} = 1 - \frac{n(n+1)}{2}[1 - M_s(T)] + \alpha[1 - M_s(T)]^2 + \dots, \quad (2)$$

где $T = \tilde{0}$ К – температура, при которой спины ориентированы параллельно.

При $T = 0$ К получаем

$$\frac{K_n(T)}{K_n(0)} = 1 - \frac{n(n+1)}{2}[1 - M_s(0)] + \alpha[1 - M_s(0)]^2 + \dots \quad (3)$$

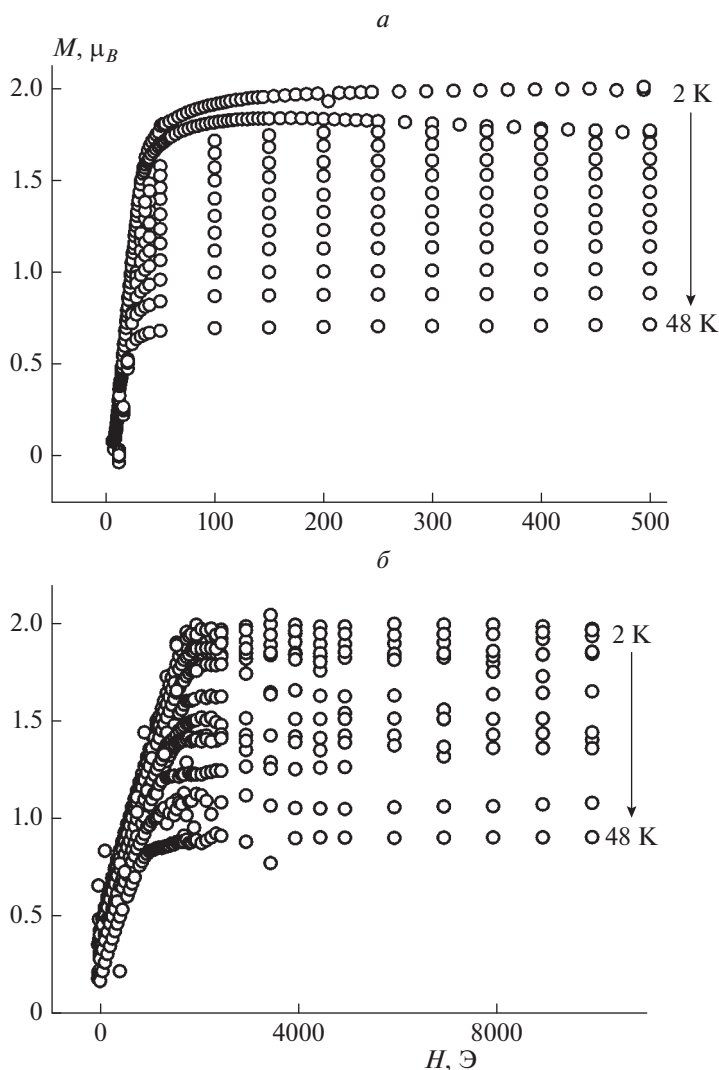


Рис. 1. Полевые зависимости магнитного момента M , выраженного в магнетонах Бора (μ_B). Магнитное поле H направлено параллельно (a) и перпендикулярно (b) оси c легкого намагничивания образца.

При делении выражения (2) на (3), пренебрегая членами $[1 - M_s(0)]^2$ и более высоких порядков, получим уравнение

$$\frac{K(T)}{K(\tilde{0})} = \frac{1 - [n(n+1)/2][1 - M_s(T)]}{1 - [n(n+1)/2][1 - M_s(0)]} =$$

$$= 1 - \frac{n(n+1)}{2} \frac{M_s(T)}{1 - [n(n+1)/2][1 - M_s(0)]} \times$$

$$\times \left[1 - \frac{M_s(T)}{M_s(0)} \right] \approx \left[\frac{M_s(T)}{M_s(0)} \right]^{n(n+1)\xi(n)/2},$$
(4)

где $\xi(n)$ — показатель степени, имеющий вид

$$\xi(n) = \frac{M_s(0)}{1 - [n(n+1)/2][1 - M_s(0)]}. \quad (5)$$

В классическом пределе, приняв $M_s(0) = 1$ в (5) и, соответственно, $\xi(n) = 1$ в (4), получаем классический степенной закон Каленна–Каллена — выражение (1). Если предположить, что $[1 - M_s(0)]^2 \neq 0$, то отношение магнитной анизотропии $K(T)$ при данной температуре к анизотропии при предельно низкой температуре $K(\tilde{0})$ есть

$$\frac{K(T)}{K(\tilde{0})} =$$

$$= \frac{1 - [n(n+1)/2][1 - M_s(T)] + \alpha[1 - M_s(T)]^2}{1 - [n(n+1)/2][1 - M_s(0)] + \alpha[1 - M_s(0)]^2} =$$

$$= \left[\frac{M_s(T)}{M_s(0)} \right]^\gamma, \quad (6)$$

где показатель $\gamma = m\beta$ зависит от температуры следующим образом:

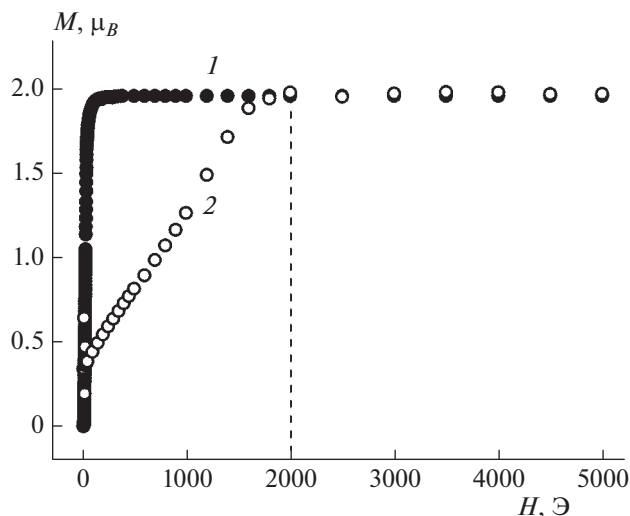


Рис. 2. Полевые зависимости магнитного момента M при $T = 2$ К. Магнитное поле H направлено параллельно (1) и перпендикулярно (2) оси c легкого намагничивания образца; штриховая линия – поле анизотропии.

$$\beta = M_s(0) \times \frac{[n(n+1)/2][M_s(0) - M_s(T)] + \alpha [2M_s(T) - M_s(T)^2 - 2M_s(0) + M_s(0)^2]}{[n(n+1)/2][M_s(0) - M_s(T)] + \{1 - [n(n+1)/2][1 - M_s(0)] + \alpha [1 - M_s(0)]^2\}}$$

Теоретическая кривая $(K(T)/K(0))/(M_s(T)/M_s(0))$, полученная с помощью выражения (6) с параметрами $m = 1.32$, $[1 - M_s(0)] = 0.01102$, находится в хорошем согласии с экспериментальными результатами (рис. 4).

Рассмотрим вклады магнитных моментов атомов в намагниченность образца. Вклад свободных ионов Mn^{2+} в намагниченность может быть

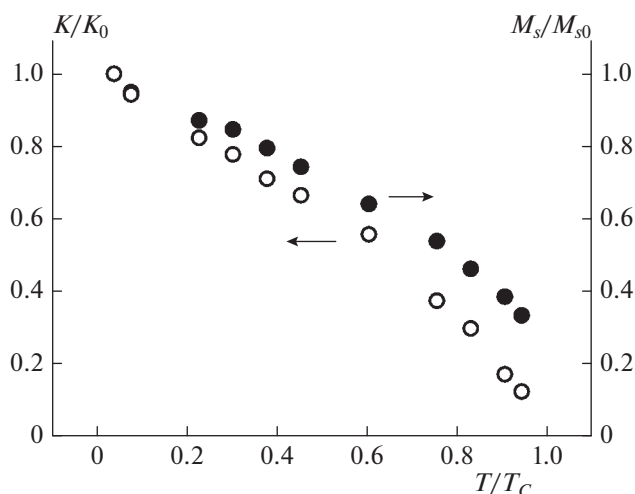


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности насыщения M_s и константы анизотропии K , нормированные на значения K_0 и M_{s0} при $T = 2$ К, $T_C = 53$ К.

только спиновым (орбитальное квантовое число $L = 0$), а спин-орбитальным взаимодействием ионов Cr^{3+} обычно пренебрегают (константа спин-орбитального взаимодействия $\lambda \approx 100$ см $^{-1}$ невысока) [23].

В наших образцах ионы Mn^{2+} и Cr^{3+} соединены через цианидный мостик $Mn-NC-Cr$. Расстояние между ионами составляет 5.21 Å, что является характерным для цианидных комплексов [24], в которых между ионами металлов осуществляется антиферромагнитный обмен, поэтому разделение вкладов подрешеток невозможно.

Отклонение магнитной анизотропии от классического закона Каллена–Каллена можно объяснить тем, что оно контролируется несекулярным членом в спин-орбитальном взаимодействии, который может возникнуть из-за обменного взаимодействия Дзялошинского–Мория. В исследуемых нами кристаллах несимметричный обмен может приводить к возникновению спиновых солитонных ансамблей [25], которые будут давать вклад в намагниченность образца.

Авторы работы [26] для тонких пленок Pt/Co/Cu оценили параметр взаимодействия Дзялошинского–Мория (D) и показали, что его значение $D \sim M_s^p$ изменяется гораздо быстрее с температурой, чем константа анизотропии ($p > m$). В работе [27] экспериментально и теоретически была показана корреляция между взаимодей-

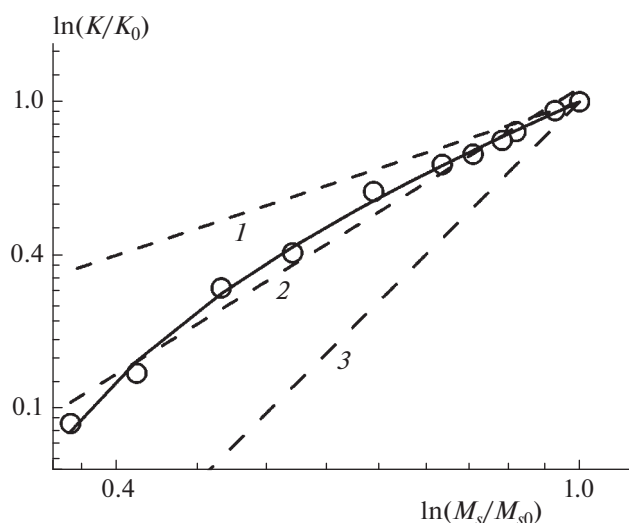


Рис. 4. Зависимость константы анизотропии K от намагниченности насыщения M_s , нормированные на значения K_0 и M_{s0} при $T = 2$ К. Штриховыми линиями показаны теоретические зависимости для $m = 1$ и 3 (линии 1 и 3); линия 2 – аппроксимация степенным законом (1) с показателем степени $m = 1.86 \pm 0.08$. Сплошной линией показана теоретическая зависимость (6) для $m = 1.32$, $[1 - M_s(0)] = 0.01102$.

ствием Дзялошинского–Мория и анизотропией орбитального момента ферромагнитного образца. Также было показано, что параметр D уменьшается при увеличении температуры. Таким образом, можно предположить, что на температурную зависимость намагниченности $K_{0,4}[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}(\text{S}-\text{pn})(\text{S})-\text{pnH}_{0.6}]$ может влиять взаимодействие Дзялошинского–Мория, которое может быть учтено как возмущение спин-орбитальной связи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате анализа температурной зависимости магнитной анизотропии молекулярного магнетика $K_{0,4}[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}(\text{S}-\text{pn})(\text{S})-\text{pnH}_{0.6}]$ в рамках классической теории Каллена–Каллена было показано, что приближение $[1 - M_s(0)]^2 \approx 0$ приводит к тому, что экспериментальные результаты не могут быть описаны степенным законом $K \sim M_s^m$. Экспериментальная зависимость $K(T)$ может быть описана законом $M_s(T)^{m^b}$, в котором показатель степени зависит от температуры. Отклонение зависимости $K(T)$ от классического степенного закона Каллена–Каллена можно объяснить влиянием обменного взаимодействия Дзялошинского–Мория.

Авторы выражают благодарность проф. Р.Б. Моргунову за обсуждение полученных результатов.

Работа поддержана Президиумом Российской академии наук (грант программы 18-030 II, тема 1: “Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miller J., Drillon M. Magnetism: Molecular Materials V. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
2. Pedersen K.S., Bendix J., Clerac R. // Chem. Comm. 2014. V. 50. P. 4396.
3. Coronado E., Gomez-Garcia C.J., Nuez A. et al. // Chem. Mater. 2006. V. 18. № 11. P. 2670.
4. Mallah T., Thiebaut S., Verdaguer M. et al. // Science. 1993. V. 262. № 5139. P. 1554.
5. Ferlay S., Mallah T., Ouahes R. et al. // Nature. 1995. V. 378. P. 701.
6. Mallah T., Auberger C., Verdaguer M. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1995. P. 61.
7. Sculler A., Mallah T., Nivorozhkin A. et al. // New J. Chem. 1996. V. 20. P. 1.
8. Talantsev A.D., Koplak O.V., Kirman M.V. et al. // Low Temp. Phys. 2015. V. 41. P. 29.
9. Morgunov R.B., Talantsev A.D. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 144421.
10. Callen H.B., Callen E.R. // J. Phys. Chem. Sol. 1966. V. 27. P. 1271.
11. Mühlbauer S., Binz B., Jonietz F. et al. // Science. 2009. V. 323. P. 915.
12. Heide M., Bihlmayer G., Blugel S. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 140403.
13. Meier T.N.G., Kronseder M., Back C.H. // Ibid. B. 2017. V. 96. P. 144408.
14. Chen G., Zhu J., Quesada A. et al. // Phys. Rev. Lett. B. 2013. V. 110. P. 177204.
15. Inoue K., Imai H., Ghalsasi P.S. et al. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2001. V. 48. P. 4242.
16. Callen E.R., Callen H.B. // Phys. Rev. 1963. V. 129. P. 578.
17. Skomski R., Mryasov O.N., Zhou J. et al. // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 08E916.
18. Wang J., Zhao F., Wu W. et al. // Ibid. 2011. V. 110. P. 096107.
19. Long G., Zhang H.W., Li D. et al. // J. Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 202103.
20. Chatterjee B.K., Ghosh C.K., Chattopadhyay K.K. // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. P. 153904.
21. Toga Y., Matsumoto M., Miyashita S. et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 174433.
22. Miura D., Sasaki R., Sakuma A. // Appl. Phys. Express. 2015. V. 8. P. 113003.
23. Стрельцов С.В., Хомский Д.И. // УФН. 2017. Т. 187. № 11. С. 12205.
24. Verdaguer M., Bleuzen A., Marvaud V. et al. // Coord. Chem. Rev. 1997. V. 190–192. P. 1023.
25. Kishine J., Bostrem I.G., Ovchinnikov A.S. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 014419.
26. Schlotter S., Agrawal P., Beach G.S.D. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 113. P. 092402.
27. Kim S., Ueda K., Go G. et al. // Nat. Commun. 2018. V. 9. P. 1648.