

Влияние магнитной релаксации на перемагничивание молекулярного ферримагнетика



Р.Б. Моргунов^{1,2}, М.В. Кирман¹

¹Институт проблем химической физики РАН

пр. академика Семенова, 1, г. Черноголовка, 142432, Московская обл., Россия

²Российский университет транспорта, ул. Образцова, 9/9, г. Москва, 127994, Россия

E-mail: morgunov2005@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 10 апреля 2018 г., после переработки 31 мая 2018 г.,
опубликована онлайн 26 сентября 2018 г.

Измерена и проанализирована серия кривых перемагничивания хирального молекулярного магнетика $K_{0,4}[Cr(CN)_6][Mn(R/S)-pn](R/S)-pnH_{0,6}$, которая позволила обнаружить максимумы на диаграмме перемагничивания образца (First Order Reversal Curves, FORC). Эти максимумы отвечают вкладам доменных стенок и спиновых солитонов. Обнаружено, что повышение температуры от 2 К до 20 К приводит к увеличению интервала между максимумами вдоль оси полей взаимодействия и к доминированию вклада доменных стенок над спиновыми солитонами в перемагничивание образца. Установлено, что диаграмма перемагничивания зависит от релаксации магнитного момента образца в постоянном поле.

Ключевые слова: перемагничивание, гистерезис, молекулярные магнетики.

1. Введение

Хиральная магнитная структура является предпосылкой появления новых магнитных эффектов, которые могут быть обнаружены как нелинейный отклик намагниченности на изменение магнитного поля: образование нелинейных спиновых возбуждений в микроволновом магнитном поле [1], бистабильность ферромагнитного резонанса при изменении микроволновой мощности поля [2], стохастические скачки намагниченности при перемагничивании образца [3]. Необычное поведение доменной структуры в хиральных молекулярных магнетиках было описано в [4]. Помимо доменной структуры в литературе рассматривают вклад спиновых солитонов в процесс намагничивания хиральных кристаллов [5,6].

Одним из методов разделения нелинейных спиновых ансамблей в магнитных материалах (доменных стенок разного типа, спиновых солитонов и др.) является метод кривых перемагничивания первого порядка, известный как FORC (First Order Reversal Curves) [7–11]. Метод FORC основан на математической модели, предложенной Прейзахом (Preisach model), в которой петли гистерезиса моделировали набором элементарных петель гистерезиса, относящихся к одному определенному ти-

пу спиновых ансамблей, которые можно охарактеризовать полем переключения и полем взаимодействия с другими ансамблями. Такая модельная петля гистерезиса называется гистероном [12]. Каждый гистерон характеризуется двумя параметрами — значениями коэрцитивного поля (H_c) и поля взаимодействия (H_u), в зависимости от которых гистероны из положения «намагниченность вверх» переключаются в положение «намагниченность вниз» внешним магнитным полем (полем переключения). Разность между магнитным моментом в поле насыщения и моментом в поле переключения ($M_{sat} - M_r$) прямо пропорциональна количеству «переключаемых» гистеронов. Вместе с тем нелинейные спиновые ансамбли перемагничиваются под действием полей размагничивания самопроизвольно, т.е. происходит магнитная релаксация и в отсутствие внешнего магнитного поля. Следовательно, диаграмма полей переключения намагниченности FORC должна быть чувствительна к времени, в течение которого она записывается.

В предыдущей работе [1] нами было показано, что скачки размагничивания в молекулярном ферримагнетике $K_{0,4}[Cr(CN)_6][Mn(R/S)-pn](R/S)-pnH_{0,6}$ могут быть объяснены переходом из соразмерной в несоизмерную

магнитную фазу, который сопровождается образованием хиральной спин-солитонной решетки. Согласно численному расчету [6], магнитное поле приводит к образованию числа n солитонных решеток разного периода $L_n = N/n$, где N — число фазовых углов φ_i ($i = 0 - N$) между спинами в решетках. Поэтому при достижении критического значения магнитного поля в спиновой системе может происходить переход между этими состояниями. Кроме того, молекулярный ферримагнетик $K_{0,4}[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}(\text{R/S})\text{-pn}](\text{R/S})\text{-pnH}_{0,6}$ имеет высокую температуру Кюри $T_C = 53$ К относительно большинства других молекулярных магнетиков, что позволяет проводить его исследование в диапазоне температур от 2 К до 53 К. Было установлено, что существует еще одна температура, близкая к 10 К, ниже которой значительно изменяется ход зависимости магнитной вязкости, что заставляет предполагать смену механизмов перемагничивания кристаллов при понижении температуры.

Цель работы состояла в создании таких экспериментальных условий, когда вклады в диаграмму FORC от доменных стенок и спиновых солитонов можно было бы разделить, а также установить, при каких температурах доминируют эти типы нелинейных спиновых ансамблей. Кроме того, новизна работы обусловлена тем, что диаграмма FORC впервые измеряется на примере молекулярного ферримагнетика $K_{0,4}[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}(\text{R/S})\text{-pn}](\text{R/S})\text{-pnH}_{0,6}$, который демонстрирует зависимость диаграммы FORC от магнитной релаксации в процессе измерений.

2. Методика

Монокристаллы $K_{0,4}[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Mn}(\text{R/S})\text{-pn}](\text{R/S})\text{-pnH}_{0,6}$ были получены в виде тонких иголок, размеры которых $\sim 1,5 \times 0,5 \times 0,1$ мм. Описание синтеза кристаллов, данных рентгеноструктурного анализа и основных магнитных характеристик (температура Кюри, коэрцитивная сила, намагниченность насыщения) были представлены в работе [13]. Кристаллы являются одноосными гексагональными ферримагнетиками: пространственная группа кристаллов $R\bar{6}_1$, температура перехода в ферримагнитное состояние $T_C = 53$ К, легкая ось намагничивания лежит вдоль кристаллографической оси c , направленной вдоль длинной стороны иглы. Магнитный момент образцов измеряли с помощью СКВИД магнитометра MPMS XL (Quantum Design). Магнитное поле магнитометра было направлено вдоль легкой оси намагничивания образца.

Исследовали процессы перемагничивания молекулярных магнетиков методом FORC, т.е. проводили измерения и анализ серии кривых перемагничивания, полученных при различных значениях начального поля размагничивания H_r , которые в дальнейшем использовали для построения двумерного распределения полей переключения и взаимодействия спиновых ансамблей (вставка на рис. 1).

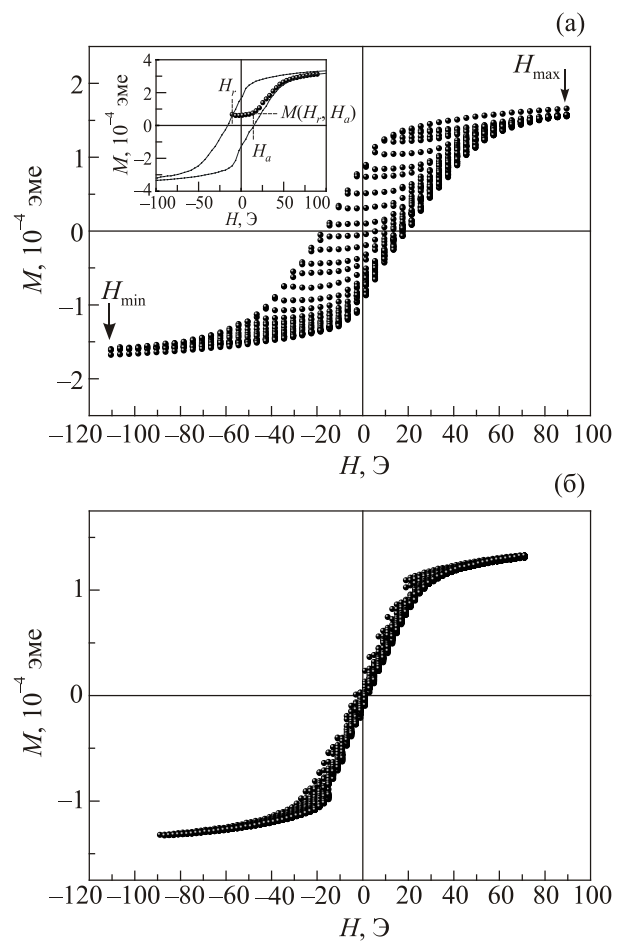


Рис. 1. FORC зависимости $M(H)$: $T = 2$ К, $\Delta H_a = 4$ Э, $\Delta H_r = 4$ Э (а); $T = 20$ К, $\Delta H_a = 2$ Э, $\Delta H_r = 2$ Э (б). Стрелками показаны значения интервала $H_{\max} - H_{\min}$. На вставке рис. (а) показано положение типичной FORC зависимости $M(H)$ и петли гистерезиса. Пунктирными линиями отмечены поле размагничивания H_r , поле измерения H_a и значение магнитного момента $M(H_r, H_a)$ как функции H_r и H_a .

В начале каждого измерения образец намагничивался до насыщения в магнитном поле $H_{\text{sat}} = +1$ кЭ. Затем включалось поле, меньшее поля насыщения, и измерялась кривая намагничивания $M(H)$ в ступенчато возрастающем магнитном поле $H_a = H_r + \Delta H_a$ с шагом ΔH_a до поля H_{\max} . Для каждой следующей зависимости FORC устанавливалось поле перемагничивания H_r , меньшее на величину ΔH_r , чем в предыдущем измерении, так что для последней кривой FORC значение $H_r = H_{\min}$. Значения поля перемагничивания H_r частичных петель гистерезиса были выбраны при 2 К от $H_{\min} = -110$ Э до $H_{\max} = 20$ Э, а при 20 К от $H_{\min} = -89$ Э до $H_{\max} = 69$ Э. Значение интервала ΔH_r было выбрано таким, что выполнялось соотношение $\Delta H_r / \Delta H_a = 1$ [14], т.е. $\Delta H_r = \Delta H_a = 4$ Э при $T = 2$ К и $\Delta H_r = \Delta H_a = 2$ Э при $T = 20$ К. Для исследования влияния магнитной релаксации измерения кривых размагничивания $M(H)$ были выполнены с задержкой через время $t = 60$ с после включения поля перемагничивания H_r .

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Серии зависимостей $M(H)$ при 2 К и 20 К показаны на рис. 1. Для получения диаграммы FORC были вычислены значения вторых производных магнитного момента M по H_r и H_a [12]:

$$\rho_{FORC}(H_a, H_r) = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 M(H_a, H_r)}{\partial H_a \partial H_r}, \quad (H_a > H_r). \quad (1)$$

Поворот осей H_r и H_a с помощью выражений: $H_u = -(H_a + H_r)/2$, $H_c = (H_a - H_r)/2$ позволил преобразовать диаграмму FORC в новые координаты H_c и H_u , которые представляют собой поле переключения намагниченности и поле взаимодействия спиновых ансамблей (параметры элементарных гистеронов) соответственно. Например, значения H_c и H_u можно относить к критическому полю смещения доменных стенок и к полю взаимодействия соседних доменов.

На рис. 2 представлены полученные диаграммы FORC в виде распределения значений ρ_{FORC} в градиентной шкале от максимального значения, обозначенного черным, до минимального значения, обозначенного светлым. Видно, что при $T = 2$ К наблюдается два максимума распределения значений ρ_{FORC} в области полей взаимодействия H_u от -10 Э до $+40$ Э и коэрцитивных полей H_c от 0 Э до $+20$ Э. При 2 К эти максимумы расположены на расстоянии ~ 10 Э вдоль оси H_u (показаны стрелками на рис. 2(а)). При $T = 20$ К также наблюдается два максимума ρ_{FORC} вдоль оси H_u , однако теперь расстояние между их центрами составляет ~ 40 Э (показаны стрелками на рис. 2(б)). Вдоль оси H_c распределение стало более узким при 20 К по сравнению с распределением при 2 К. Таким образом, с увеличением температуры происходит увеличение расстояния между максимумами — одно распределение максимумов сдвигается в область меньших полей взаимодействия, второе распределение — в область больших полей H_u , где они сливаются в один максимум. Кроме того, наблюдается уменьшение значений полей переключения H_c , в которых расположены максимумы распределений на диаграмме FORC.

В [15] обсуждалось влияние магнитной релаксации на начальный участок $M(H)$ при намагничивании однодоменных частиц. Было показано, что термические релаксации могут приводить к сдвигу максимума распределения FORC в область низких коэрцитивных полей H_c и сдвигу в область больших полей H_u . Кроме того, при некоторых температурах в результате магнитной релаксации, ускоренной повышением температуры, возможно появление второго пика вблизи нулевых значений H_u и H_c на диаграмме FORC. Изменение расстояния между максимумами распределений с температурой может свидетельствовать о различии процессов релаксации при низких ($T = 2$ К) и высоких ($T = 20$ К) температурах. В предыдущих работах мы получили значения маг-

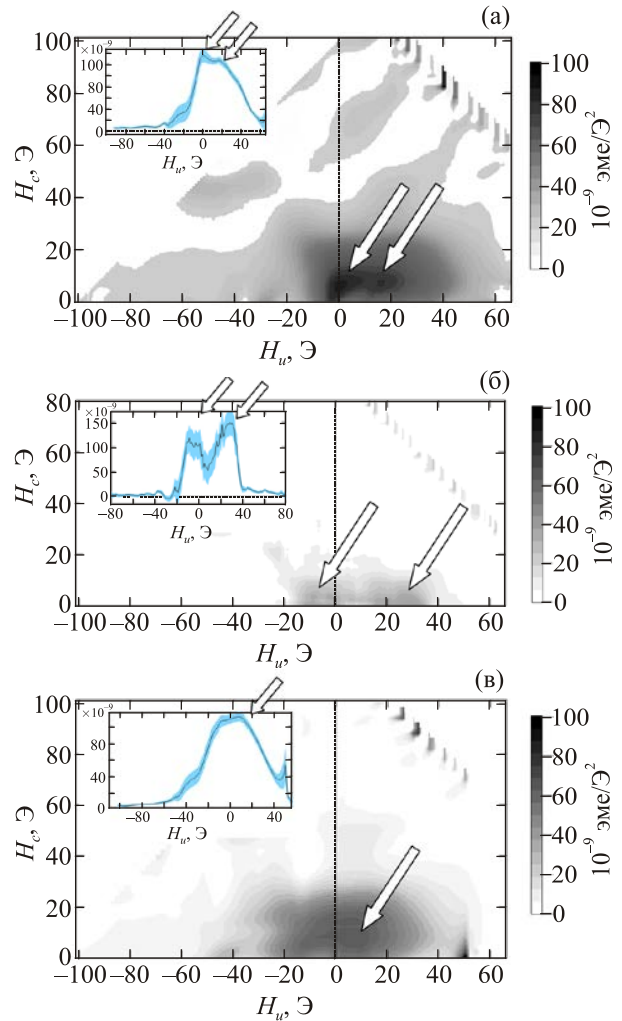


Рис. 2. FORC диаграмма: $T = 2$ К, $\Delta H_a = 4$ Э, $\Delta H_r = 4$ Э, $t = 0$ с (а); $T = 20$ К, $\Delta H_a = 2$ Э, $\Delta H_r = 2$ Э, $t = 0$ с (б); $T = 2$ К, $\Delta H_a = 4$ Э, $\Delta H_r = 4$ Э, задержка $t = 60$ с (в). На вставках показаны зависимости второй производной магнитного момента от поля взаимодействия $\rho(H_u)$ при $T = 2$ К, $H_c = 7$ Э, $t = 0$ с (а); при $T = 20$ К, $H_c = 0$ Э, $t = 0$ с (б); $T = 2$ К, $H_c = 8$ Э, $t = 60$ с (в).

нитной вязкости S из аппроксимации временных зависимостей магнитного момента [3]:

$$M = M_0 - S \cdot \ln(t - t_0), \quad (2)$$

где S — магнитная вязкость, t_0 — время установления в магнитометре поля H , M_0 — магнитный момент образца сразу после установки поля в момент начала измерения $M(t)$. Зависимости $M(t)$ измеряли после того, как образец был намагничен до насыщения в постоянном магнитном поле H_{sat} в течение 5 минут. Из температурной зависимости приведенной вязкости $S(T)$ (рис. 3) видно, что повышение температуры (от 2 до 10 К) вызывает резкое уменьшение значения вязкости S , что противоречит классической теории закрепления доменных стенок, для которых характерна линейная зависимость $S(T)$ [16]. Возможным объяснением этого явления является перестройка внутренней спиновой

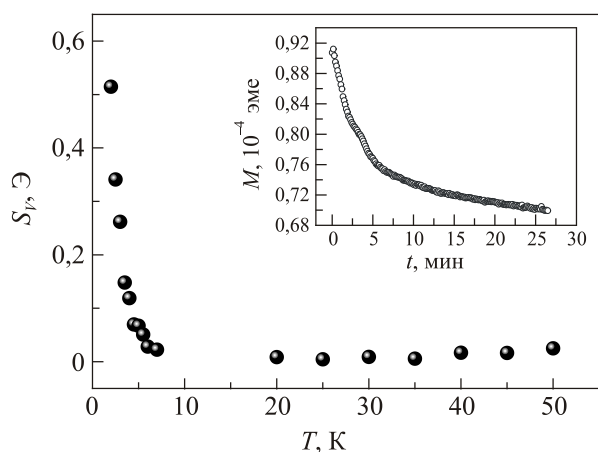


Рис. 3. Температурная зависимость приведенной магнитной вязкости S_V . На вставке показана зависимость магнитного момента от времени $M(t)$ после включения постоянного поля $H = 8$ Э при $T = 2$ К.

структуры спиновых ансамблей, в результате которых происходит ускорение процессов релаксации. Поэтому изменение контуров распределений максимумов на диаграмме FORC можно объяснить различием в скорости релаксации доменной или солитонной структуры при высоких ($T > 10$ К) и низких ($T < 10$ К) температурах.

В [6] было показано, что в хиральных магнетиках внешнее магнитное поле H может приводить к образованию солитонных решеток разного периода. С понижением температуры число таких решеток растет, а движение доменных стенок «замораживается». С учетом этого при 2 К будет доминировать максимум, соответствующий солитонам (рис. 2(а)), а при 20 К — максимум, соответствующий доменам (рис. 2(б)). Поэтому максимум в области меньших полей ($H_u \approx 0$ Э при 2 К, $H_u \approx -10$ Э при 20 К) можно отнести к нелинейным спиновым ансамблям, а второй максимум ($H_u \approx 20$ Э при 2 К, $H_u \approx 40$ Э при 20 К) — к доменным стенкам.

Для исследования процессов релаксации при низкой температуре 2 К были выполнены измерения зависимостей FORC через время $t = 60$ с после включения начального поля перемагничивания H_f (рис. 2(в)).

По диаграммам, различающихся временем начала измерений кривых перемагничивания после включения поля (рис. 2(а) и (в) соответственно), видно, что с увеличением времени t происходит сужение и смещение области максимумов распределения вдоль оси полей взаимодействия H_u от -5 Э до $+15$ Э и вдоль оси коэрцитивных полей H_c — от $+5$ Э до $+18$ Э. При этом в результате задержки остается одиночный максимум второй производной. Перечисленные изменения областей на диаграмме FORC не связаны с изменением температуры, а могут быть объяснены замедлением магнитной релаксации. По временной зависимости магнитного

момента от времени $M(t)$ (вставка рис. 3) видно, что в первые минуты происходит наибольшее изменение магнитного момента. Таким образом, изменения диаграммы FORC при измерении с задержкой по времени связаны с магнитной релаксацией.

4. Выводы

1. В результате построения и анализа диаграммы кривых перемагничивания первого порядка FORC в молекулярном магнетике $K_{0,4}[Cr(CN)_6][Mn(R/S)-pn](R/S)-pnH_{0,6}$ были разделены вклады доменной ферримагнитной структуры и нелинейных спиновых ансамблей (солитонов), различающихся полями переключения намагниченности.

2. Обнаружено, что изменения контура диаграммы перемагничивания FORC при задержке измерений после перемагничивания связаны с релаксацией магнитного момента молекулярных магнетиков $K_{0,4}[Cr(CN)_6][Mn(R/S)-pn](R/S)-pnH_{0,6}$ при постоянной температуре 2 К.

3. Повышение температуры выше 10 К изменяет диаграмму FORC, ускоряя магнитную релаксацию и сдвигая максимумы на диаграмме таким образом, что происходит доминирование максимума, который отвечает перемагничиванию кристалла путем движения доменных стенок.

Работа поддержана Президиумом Российской академии наук, грантом программы 18-030 II, тема 1 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий».

1. R.B. Morgunov, M.V. Kirman, K. Inoue, Y. Tanimoto, J. Kishine, A.S. Ovchinnikov, and O. Kazakova, *Phys. Rev. B* **77**, 184419 (2008).
2. R.B. Morgunov, F.B. Mushenok, and O. Kazakova, *Phys. Rev. B* **82**, 134439 (2010).
3. R.B. Morgunov and A.D. Talantsev, *Phys. Rev. B* **94**, 144421 (2016).
4. F. Mushenok, O. Koplak, and R. Morgunov, *Eur. Phys. J. B* **84**, 219 (2011).
5. J. Kishine, I.G. Bostrem, A.S. Ovchinnikov, and V.I.E. Sinityn, *Phys. Rev. B* **86**, 214426 (2012).
6. J. Kishine, I.G. Bostrem, A.S. Ovchinnikov, and V.I.E. Sinityn, *Phys. Rev. B* **89**, 014419 (2014).
7. I.D. Mayergoyz, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1518(1986).
8. C.R. Pike, A.P. Roberts, and K.L. Verosub, *J. Appl. Phys.* **85**, 6660 (1999).
9. C.R. Pike, C.A. Ross, R.T. Scalettar, and G. Zimanyi, *Phys. Rev. B* **71**, 134407 (2005).
10. M. Ito, M. Yano, N. Sakuma, H. Kishimoto, A. Manabe, T. Shoji, A. Kato, N.M. Dempsey, D. Givord, and G.T. Zimanyi, *AIP Advances* **6**, 056029 (2016).
11. T. Schrefl, T. Shoji, M. Winklhofer, H. Oezelt, M. Yano, and G. Zimanyi, *J. Appl. Phys.* **111**, 07A728 (2012).

12. I.D. Mayergoyz, *J. Appl. Phys.* **57**, 3803 (1985).
13. J. Kishine, K. Inoue, and Y. Yoshida, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **159**, 82 (2005).
14. F. Beron, L.-P. Carignan, D. Menard, and A. Yelon, *Extracting Individual Properties from Global Behaviour: First-order Reversal Curve Method Applied to Magnetic Nanowire Arrays, Electrodeposited Nanowires and Their Applications*, N. Lupu (ed.), INTECH, Croatia (2010).
15. C.R. Pike, A.P. Roberts, and K.L. Verosub, *Geophys. J. Int.* **145**, 721 (2001).
16. P. Gaunt, *J. Appl. Phys.* **59**, 4129 (1986).

Вплив магнітної релаксації на перемагнічування
молекулярного феримагнетика
 $K_{0.4}[Cr(CN)_6][Mn(R/S)-pn](R/S)-pnH_{0.6}$

Р.Б. Моргунов, М.В. Кирман

Виміряно та проаналізовано серію кривих перемагнічування хірального молекулярного магнетика $K_{0.4}[Cr(CN)_6][Mn(R/S)-pn](R/S)-pnH_{0.6}$, яка дозволила виявити максимуми на діаграмі перемагнічування зразка (First Order Reversal Curves, FORC). Ці максимуми відповідають вкладам доменних стінок та спінових солітонів. Виявлено, що підвищення температури від 2 К до 20 К призводить до збільшення інтервалу між максимумами уздовж осі полів взаємодії і до домінування вкладу доменних стінок над спі-

новими солітонами у перемагнічування зразка. Встановлено, що діаграма перемагнічування залежить від релаксації магнітного моменту в постійному полі.

Ключові слова: перемагнічування, гістерезис, молекулярні магнетики.

Effect of magnetic relaxation on reversal
magnetization curves
in $K_{0.4}[Cr(CN)_6][Mn(R/S)-pn](R/S)-pnH_{0.6}$
molecular ferrimagnet

R.B. Morgunov and M.V. Kirman

Series of the reversal magnetization curves of $K_{0.4}[Cr(CN)_6][Mn(R/S)-pn](R/S)-pnH_{0.6}$ chiral molecular magnet was recorded and analyzed. Two maxima were found on the diagram of the First Order Reversal Curves (FORC). Possible contributions of the domain walls and magnetic solitons are discussed. The increase of the temperature from 2 K to 20 K leads to increase the distance between two maxima of the FORC diagram along axis of the interaction magnetic field and to the dominance of domain walls over soliton in the reversal magnetization. The FORC diagram depends on magnetic relaxation of the sample in the stationary magnetic field.

Keywords: magnetization reversal, hysteresis, molecular magnets.