

PACS: 61.46, 74.25.Na

Г.Г. Левченко¹, Э.Е. Зубов¹, А.В. Шевчук¹,
А.В. Gaspar², J.A. Real²

КВАНТОВОЕ ТУННЕЛИРОВАНИЕ НАМАГНИЧЕННОСТИ В МОЛЕКУЛЯРНОМ КЛАСТЕРЕ Mn_{12}^{2+} ПОД ДАВЛЕНИЕМ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

²Institut de Ciència Molecular /Departament de Química Inorgànica, Universitat de València
Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Spain

Статья поступила в редакцию 16 января 2003 года

*Изучено явление квантового туннелирования намагниченности в соединении $Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4$. Исследования проводились с точки зрения изучения влияния давления на поведение намагниченности при температурах ниже температуры блокировки в режимах *field cooling* (FC) и *zero field cooling* (ZFC). В эксперименте были измерены температурные и полевые зависимости намагниченности в интервале температур 300–2 К и магнитных полей 0–5 Т. Показано, что на кривых намагничивания наблюдаются скачки, связанные с туннелированием. Эти скачки отчетливо проявляются как при нулевом, так и при отличном от нуля давлениях. В рамках модели, учитывающей спин-фононную связь и поперечное магнитное поле, проведена оценка микроскопических параметров взаимодействия. Получено качественное и количественное согласие результатов теории и эксперимента.*

Квантовое туннелирование намагниченности является предметом пристального внимания с 1980 г., когда оно было предсказано теоретически [1–3]. Данный вопрос представляет интерес с точки зрения установления границ проявления применимости квантового подхода при переходе от микро- к макроскопическим объектам. В этом плане актуально изучение явления туннелирования в высокоспиновых молекулах, в частном случае в соединении $Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4$, часто в литературе называемом Mn_{12} [4–12].

Эти исследования интересны по структурным соображениям (молекула имеет тетрагональную симметрию с параметрами $a = 17.3 \text{ \AA}$ и $c = 12.39 \text{ \AA}$ и является как бы мостом между атомным и мезоскопическим масштабами), а также с точки зрения магнетизма. Молекула содержит двенадцать атомов Mn, из которых четыре иона Mn^{4+} ($S = 3/2$) находятся в центре тетраэдра, окруженного восемью ионами Mn^{3+} ($S = 2$). Кислородные мосты обеспечивают косвенный обмен между ионами Mn тем, что в молекуле они упорядочиваются ферромагнитно – спины четырех ионов Mn^{4+} направлены противоположно

ориентации спинов восьми ионов Mn^{3+} так, что суммарный спин в основном состоянии равен десяти ($S = 10$). Молекула ведет себя как одиночный объект, имеющий спин 10.

В работах [5–10] было показано, что монокристаллы Mn_{12} проявляют суперпарамагнитное поведение, обладают большой магнетокристаллической анизотропией и имеют температуру блокировки ~ 3 К. Ниже этой температуры Mn_{12} обладает довольно широким гистерезисом в магнитном поле [5,10,11]. Причем на кривых намагничивания наблюдаются скачки с расстоянием между ними $\Delta U = D/g\mu_B \sim 0.44$ Т. Авторы [5,10,11] связывают эти скачки с температурно-ассистированным квантовым туннелированием между S_m - и S_{m+n} -состояниями через барьер одноионной анизотропии (ОА). И хотя в общих чертах физически картина поведения Mn_{12} при изменении температуры и магнитного поля ясна, все же, на наш взгляд, представляет интерес изучение влияния давления на это поведение. Этот интерес вызван выяснением как возможности управления давлением квантового туннелирования, так и влияния сжатия на релаксационные процессы.

Образец был изготовлен по традиционной методике [13]. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов размером до 10 μm показал их идентичность с кристаллами, полученными ранее [13]. В эксперименте измеряли температурные и полевые зависимости намагниченности с использованием SQUID-магнетометра в диапазоне температур 300–2 К и магнитных полей 0–5 Т. Давление создавали в специально сконструированной для этих измерений камере высокого давления (КВД), позволившей получить давление до 10 kbar при гелиевых температурах. Передающей давление средой в камере было силиконовое масло, а камера имела конструкцию типа цилиндр–поршень.

Монокристаллики Mn_{12} упаковывали в специально изготовленную капсулу, которую помещали в КВД, заполненную силиконовым маслом. При комнатной температуре включали магнитное поле величиной 5 Т и температуру опускали до 20–30 К. Затем поле уменьшали до нуля, после чего измерения проводили при режимах FC и ZFC. Поле 5 Т выстраивало легкую ось кристаллов вдоль оси соленоида, а замерзшее силиконовое масло удерживало их в этой ориентации.

На рис. 1 представлены полевые зависимости намагниченности образца, измеренной при $P \sim 1$ bar и 9.5 kbar. Видно, что ступеньки, связанные с туннелированием, отчетливо проявляются и при отличном от нуля давлении. Последний скачок на кривой $M(H)$ при $P = 9.5$ kbar выражен очень слабо.

Из рис. 2, где приведены гистерезисные кривые при $P = 1$ bar; 5.8 и 8.5 kbar, видно, что с увеличением давления петля гистерезиса уменьшается, а ступеньки проявляются также отчетливо.

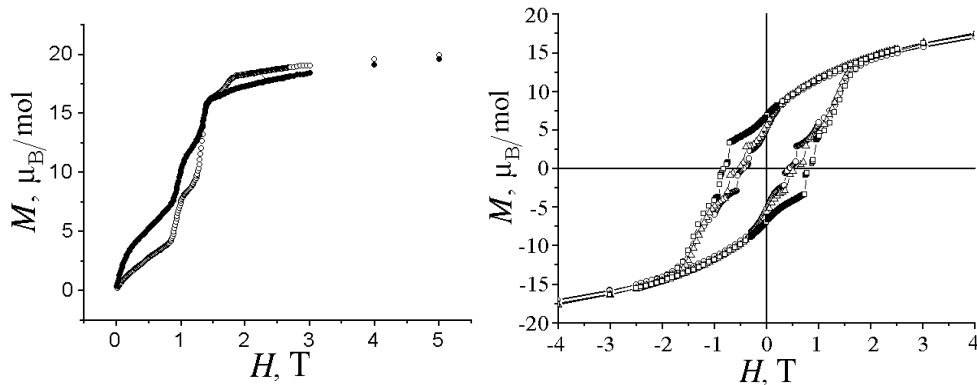


Рис. 1. Полевые зависимости намагниченности образца при давлениях $P = 1$ bar (○) и 9.5 kbar (●)

Рис. 2. Кривые намагниченности $M_{n_{12}}$ как функция магнитного поля при $T = 2$ К и давлении $P = 1$ bar (□), 5.8 kbar (Δ) и 8.2 kbar (○)

Как известно [14,15], квантовая теория термодинамического поведения магнитного кластера с ОА в поле предсказывает, что поворот намагниченностей кластеров, ориентированных противоположно направлению внешнего поля, может происходить скачком в отличие от непрерывного классического поведения.

Действительно, спиновый гамильтониан молекулы можно записать в виде:

$$H = -DS_z^2 - \mu_B g(H_z S_z + H_x S_x), \quad (1)$$

где D – параметр ОА; H_z, H_x – компоненты внешнего магнитного и дипольного полей на осях z и x соответственно. При этом предполагается, что $H_x \ll H_z$. Если пренебречь H_x , то видно, что в полях $H = H_k = kD$ (где k – целые числа) реализуются пересечения уровней ε_m и $\varepsilon_{m'}$ с квантовыми числами $m' = -m - k$ и $m < 0$ для двух потенциальных ям с магнитными моментами соответственно вдоль и противоположно направлению магнитного поля. С ростом температуры преодоление потенциального барьера для спинов противоположной ориентации осуществляется за счет теплового возбуждения, сопровождающегося одно- и двухфононными процессами поглощения и эмиссии.

Наличие потенциального барьера между двумя устойчивыми состояниями магнитного момента приводит к появлению сильных релаксационных эффектов в температурном и полевом поведении намагниченности. В классическом случае Неель [16] показал, что для супермагнитных частиц время релаксации подчиняется закону Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U}{k_0 T}, \quad (2)$$

где $U = DS^2$ – высота потенциального барьера; τ_0^{-1} – характерная частота прецессии магнитного момента в поле, которая в данной работе полагалась равной $5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. На основе (2) легко найти температуру T_B блокировки маг-

нитного момента частицы, ниже которой время измерения t в эксперименте становится соизмеримым с τ :

$$T_B = \frac{DS^2}{k_B \ln\left(\frac{t}{\tau_0}\right)}. \quad (3)$$

Экспериментальные значения $T_B \approx 3.2$ К (рис. 3), $D/k_B = 0.69$ К [17] и время эксперимента $t \approx 22$ s. Тогда из (3) получаем величину $\tau_0 = 10^{-8}$ s.

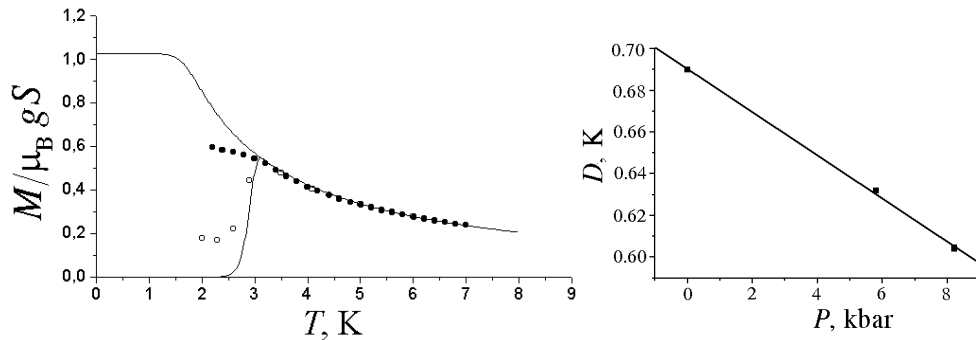


Рис. 3. Теоретические (линии) и экспериментальные (точки) температурные зависимости намагниченности при режимах FC (●) и ZFC (○)

Рис. 4. Зависимость параметра ОА от давления

Оценим величину коэрцитивной силы. Ниже температуры T_B это поле определяется по формуле [18]:

$$H_{\text{coer}}(T) = H_{\text{coer}}(0) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_B}}\right) K. \quad (4)$$

При $T = 0$ коэрцитивная сила $H_{\text{coer}}(0) = 2U / M = 2DS / \mu_B g = 2H_A$, где $M = \mu_B g S$ – магнитный момент молекулы, $H_A = DS / \mu_B g$ – поле анизотропии. Коэффициент K в (4) учитывает хаотичность в распределении по направлениям магнитных моментов молекул даже в сильных магнитных полях. Это определяет различие в величинах полей насыщения и коэрцитивной силы. Можно показать, что если полярные оси магнитных моментов направлены случайным образом, то $K = 0.5$. Используя (2) при $t = \tau = 22$ s, легко найти

$$H_{\text{coer}}(0) = \frac{43k_B T_B}{M}. \quad (5)$$

Подставляя в (5) экспериментальное значение T_B , получаем величину поля насыщения $H_{\text{sat}} = H_{\text{coer}}(0) \approx 102$ kOe.

С другой стороны, зная величину D , имеем значение $H_A = 51$ kOe, т.е. в 2 раза меньше, чем H_{sat} . Это согласуется с экспериментом с учетом соотноше-

ния между H_A и H_{sat} .

Теперь можно построить барическую зависимость константы D . Действительно, из эксперимента находим величины коэрцитивной силы при различных давлениях в предположении, что K не меняется (см. рис. 1). Подставляя эти значения в (4), с учетом (5) находим $T_B(P)$, а затем, используя (3), определяем $D(P)$. На рис. 4 представлена полученная барическая зависимость константы ОА, которая имеет достаточно хороший линейный характер. Видно, что с ростом давления ОА уменьшается.

Наличие слабой дипольной компоненты H_x эффективного поля, перпендикулярной оси анизотропии, приводит к смешиванию резонансных состояний m и m' , и вероятность изменения неустойчивого состояния m в устойчивое по полю m' резко возрастает. Вид уравнений для заселенностей уровней в двух потенциальных ямах аналогичен классическому. Только теперь он охватывает конкретно квантовые резонансные уровни m и m' .

Для определения соотношения числа спинов в двух ямах необходимо провести суммирование заселенностей по всем квантовым уровням в каждой яме. Квантовомеханическое обобщение теории Нееля с учетом однофононного и рамановского рассеяний на магнитном моменте позволяет установить [19] отличительные особенности обратного времени релаксации Γ . В полях, сравнимых с величиной межуровневого интервала в спектре магнитного состояния иона, происходит резкое уменьшение Γ , связанное с резонансным излучением фонона магнитным поглощением. Однако квантовое туннелирование приводит к обратному эффекту – резкому увеличению скорости релаксации.

Таким образом, скорость релаксации в магнитном поле осциллирует с максимумами в полях $H_k = kD$ (где $k = 0, \dots, s$). Даже в поле $H = 0$ мы имеем достаточно большую скорость релаксации, что объясняет экспериментально наблюдаемый достаточно быстрый рост намагниченности в слабых полях в отличие от классического аналога, когда блокировка магнитного момента происходит уже в слабых полях $H \ll D$ и мы имеем медленный рост намагниченности. Это экспериментально подтверждает уменьшение величины анизотропии за счет всестороннего сжатия. Кроме того, очевидно, что увеличение начального наклона кривой $M(H)$ также связано и с ростом скорости релаксации за счет уменьшения высоты потенциального барьера U .

Для построения теоретических зависимостей $M(H)$ предварительно рассчитывали скорость релаксации Γ с учетом туннельных эффектов. Скорость изменения магнитного поля равнялась примерно 1 Gs/s. Это задавало интервал времени $\Delta t = 137.5$ s, в начале которого изменялось внешнее поле, и на который разбивался весь временной интервал эксперимента. На каждом отрезке Δt_i задавали начальные условия согласно релаксации n_i к своему равновесному значению.

На рис. 5 представлены результаты расчета неравновесного среднего магнитного момента молекулы в единицах $\mu_B g S$ при температуре $T = 2$ К. Предполагалось, что дипольное поле H_x зависит от величины внешнего поля H .

Ниже и выше 10 kGs мы брали значения $\mu_B g H_x / k_B$, равные соответственно 0.035 и 0.001. Из рисунка видно хорошее качественное и количественное соответствие теории и эксперимента. Подобным образом построены теоретические температурные зависимости равновесного (FC) и неравновесного (ZFC) магнитных моментов молекулы (см. рис. 3) в поле $H = 100$ Oe. При этом использованы найденные выше значения параметров H_{sat} , D и τ с учетом эффектов туннелирования. Получено довольно хорошее согласие теории и эксперимента при выборе коэффициента $K = 0.6$. Из рисунка следует, что расчетный максимум намагниченности соответствует температуре блокировки $T_B \sim 3$ К.

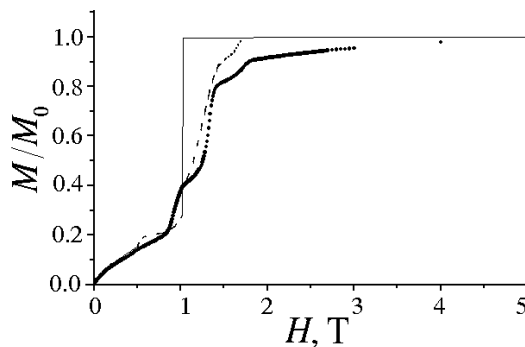


Рис. 5. Экспериментальные и расчетные (при $D = 0.69$ К) зависимости намагниченности Mn_{12} от магнитного поля при $T = 2$ К; $P = 1$ bar; $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-7}$ s; M_0 – намагниченность насыщения: • – эксперимент; сплошная линия – при $H_x = 0.035$ К, пунктирная – $H_x = 0.001$ К

Итак, результатом работы является исследование влияния давления на квантовое туннелирование магнитного момента в Mn_{12} . Показано, что давление приводит к уменьшению петли гистерезиса и к смещению кривой намагничивания в область меньших магнитных полей. Проведенное теоретическое рассмотрение на основе учета спин-фононной связи позволяет объяснить наблюдаемые явления уменьшением ОА и поперечного поля H_x под давлением.

1. E.M. Chudnovsky, L. Gunther, Phys. Rev. Lett. **60**, 661 (1988).
2. M.ENZ, R. Schilling, J. Phys. **C19**, 1765 (1986).
3. J.L. van Hemmen, A. Sütö, Europhys. Lett. **1**, 481 (1986); Physica **B141**, 37 (1986).
4. B. Barbara, W. Wernsdorfer, L.C. Sampaio, J.G. Park, C. Paulsen, M.A. Novak, R. Ferré, D. Mailly, R. Sessoli, A. Caneschi, K. Hasselbach, A. Benoit, L. Thomas, J. Magn. Magn. Mater. **140–144**, 1825 (1995).
5. C. Paulsen, J.-G. Park, in: Quantum Tunneling of Magnetization, L. Gunther, B. Barbara (eds.), Kluwer, Dordrecht (1995), p. 189.
6. C. Paulsen, J.-G. Park, B. Barbara, R. Sessoli, A. Caneschi, J. Magn. Magn. Mater. **140–**

- 144, 379 (1995).
7. M.A. Novak, R. Sessoli, in: Quantum Tunneling of Magnetization, L. Gunther, B. Barbara (eds.), Kluwer, Dordrecht (1995), p. 171.
 8. A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A.L. Barra, L.C. Brunel, M. Guillot, J. Am. Chem. Soc. **113**, 5873 (1991).
 9. R. Sessoli, H.-L. Tsai, A.R. Schake, S. Wang, J.B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D.N. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc. **115**, 1804 (1993).
 10. R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak, Nature **365**, 141 (1993).
 11. C. Paulsen, J.-G. Park, B. Barbara, R. Sessoli, A. Caneschi, J. Magn. Magn. Mater. **140–144**, 1891 (1995).
 12. M.A. Novak, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Magn. Magn. Mater. **146**, 211 (1995).
 13. T. Lis, Acta Cryst. **B36**, 2042 (1980).
 14. J.L. Hemmen, A. Sütö, Europhys. Lett. **1**, 481 (1986).
 15. D.A. Garanin, E.M. Chudkovsky, Phys. Rev. **B56**, 11102 (1997).
 16. L. Neel, Compt. rend. **228**, 664 (1949).
 17. F. Luis, J. Bartolome, J.F. Fernandez, PRB **57**, 505 (1998).
 18. C.P. Bean, J.D. Livingston, J. Appl. Phys. **30**, 120S (1959).
 19. F. Hartman-Boutron, P. Politi, J. Villain, Int. J. Mod. Phys. **10**, 2577 (1996).

G.G. Levchenko, E.Ye. Zubov, A.V. Shevchuk, A.B. Gaspar, J.A. Real

QUANTUM TUNNELING OF MAGNETIZATION
IN HIGH-SPIN Mn_{12}^{ac} MOLECULAR CLUSTER UNDER PRESSURE

A phenomenon of quantum tunneling of magnetization in compound $Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4$ has been studied. Researches were carried out from the point of view of studying the pressure influence on magnetization behavior at temperatures below blocking temperature in two modes: field cooling (FC) and zero field cooling (ZFC). In experiment, the temperature and field dependencies of magnetization in the temperature (300–2 K) and magnetic field (0–5 T) ranges were measured. It was shown that the steps connected with the tunneling were presented in magnetization curves. These steps are clearly shown at zero and nonzero pressure. Microscopic parameters of interaction were estimated in the framework of the model taking into account the spin-phonon coupling and a cross magnetic field. The qualitative and quantitative agreement of theoretical and experimental results was obtained.

Fig. 1. The field dependencies of magnetization at pressure $P = 1$ bar (o) and 9.5 kbar (●)

Fig. 2. Magnetization loops of Mn_{12} as a function of magnetic field at $T = 2$ K under pressures $P = 1$ bar (□), 5.8 kbar (Δ) and 8.2 kbar (o)

Fig. 3. Theoretical (lines) and experimental (dots) temperature dependencies of magnetization at FC (●) and ZFC (○) modes

Fig. 4. Dependence of single-ion anisotropy parameter on pressure

Fig. 5. Experimental and calculated for $D = 0.69$ K magnetization of Mn_{12} as a function of magnetic field at $T = 2$ K; $P = 1$ bar; $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-7}$ s; M_0 – saturation magnetization:
● – experiment; solid line for $H_x = 0.035$ K, dotted line for $H_x = 0.001$ K